

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5257409号
(P5257409)

(45) 発行日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int. Cl.		F I	
C09B 67/08	(2006.01)	C09B 67/08	A
C09B 67/20	(2006.01)	C09B 67/20	A
C09B 67/46	(2006.01)	C09B 67/46	B
C09D 11/00	(2006.01)	C09D 11/00	
B41M 5/00	(2006.01)	B41M 5/00	E

請求項の数 12 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-132104 (P2010-132104)	(73) 特許権者	000002369
(22) 出願日	平成22年6月9日(2010.6.9)		セイコーエプソン株式会社
(62) 分割の表示	特願2003-50120 (P2003-50120)		東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
原出願日	平成15年2月26日(2003.2.26)	(74) 代理人	110001416
(65) 公開番号	特開2010-254999 (P2010-254999A)		特許業務法人 信栄特許事務所
(43) 公開日	平成22年11月11日(2010.11.11)	(74) 代理人	100116182
審査請求日	平成22年7月5日(2010.7.5)		弁理士 内藤 照雄
		(74) 代理人	100099195
			弁理士 宮越 典明
		(72) 発明者	宮林 利行
			長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		審査官	杉江 涉

最終頁に続く

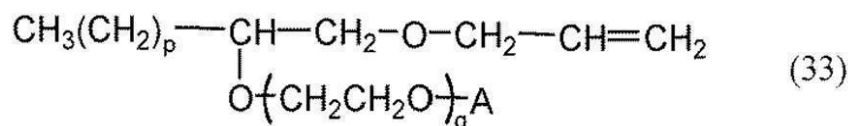
(54) 【発明の名称】 マイクロカプセル化染料及びその製造方法、並びに、水性分散液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カチオン性染料が、乳化重合法によって、「アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤」及び「疎水性モノマー」から誘導された繰り返し構造単位を有するポリマーにより被覆されたものであり、且つ前記アニオン性重合性界面活性剤が下記一般式(33)で表されるものであることを特徴とするマイクロカプセル化染料。

【化1】



〔式中、pは9又は11であり、qは2～20の整数であり、Aは $-\text{SO}_3\text{M}^3$ で表わされる基であり、 M^3 はアルカリ金属、アンモニウム塩又はアルカノールアミンである〕

【請求項2】

前記ポリマーが、前記アニオン性重合性界面活性剤及び前記疎水性モノマーに対して共重合可能なコモノマーから誘導された繰り返し構造単位をさらに有するコポリマーであることを特徴とする請求項1に記載のマイクロカプセル化染料。

【請求項3】

【請求項 9】

前記工程 (C) において、前記水性媒体に前記「アニオン性重合性界面活性剤」以外の親水性モノマーを分散させる請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載のマイクロカプセル化染料の製造方法。

【請求項 10】

前記疎水性モノマーが、スチレン誘導体；単官能アクリル酸エステル類；単官能メタクリル酸エステル類；脂肪酸とオキシラン構造を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとの付加反応物；炭素原子数 3 以上のアルキル基を含むオキシラン化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応物；アリル化合物；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸のエステル類；ラジカル重合性基を有するモノマーからなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 5 ~ 9 のいずれか一項に記載のマイクロカプセル化染料の製造方法。

10

【請求項 11】

請求項 5 ~ 10 のいずれかに記載のマイクロカプセル化染料の製造方法により得られるマイクロカプセル化染料。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 4 , 11 のいずれかに記載のマイクロカプセル化染料を含むことを特徴とする水性分散液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、マイクロカプセル化染料及びその製造方法、水性分散液及びインクジェット記録用インクに関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方法は、微細なノズルヘッドからインク液滴を吐出して、文字や図形を紙などの記録媒体の表面に記録する方法である。インクジェット記録方法としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換し、ノズルヘッド部分に貯えたインク液滴を断続的に吐出して記録媒体表面に文字や記号を記録する方法や、あるいはノズルヘッドの吐出部分に近い一部でインク液の一部を急速に加熱して泡を発生させ、その泡による体積膨張でインク液滴を断続的に吐出して、記録媒体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

30

【0003】

インクジェット記録用インクとして、染料を水中に溶解させた水溶性染料インクが広く知られている。水溶性染料を用いた水性インクは、色数が豊富で色調が鮮明で、優れた画像品質を有する印刷物を容易に得ることができるという利点があるが、滲みや耐水性、耐光性に劣るといった欠点がある。また、顔料を水性媒体に分散させた水性インクは、耐水性、耐光性は良好であるが、色数が染料に比べて少なく、一般には色調の鮮明さや透明性に劣る傾向がある。

【0004】

40

この問題の解決を意図して、着色樹脂微粒子を用いた水性インクが多数提案されている。着色樹脂微粒子を得る方法として乳化重合を用いる方法が従来から知られているが、その例としては、特定の単量体と色材からなる着色剤組成物を重合してなる着色微粒子が水系媒体中に分散している着色微粒子エマルジョンが知られている(従来例 1 : 特許文献 1 参照)。

【0005】

また、カチオン性モノマーと非極性ビニルモノマーとを共重合してなる樹脂粒子を染色し、この粒子をインクの着色剤として使用する技術が知られている(従来例 2 : 特許文献 2 参照)。

【0006】

50

また、水性媒体中で重合性不飽和単量体とこれと親和性を有する着色剤の存在下でアニオン性及びノニオン性反応性乳化剤を乳化重合させて着色樹脂微粒子を製造する方法とこの粒子をインクの着色剤として用いる方法が知られている（従来例 3：特許文献 3 参照）。

【 0 0 0 7 】

また、油溶性染料とエチレン性不飽和単量体を含有する油相を共重合可能な反応性界面活性剤の存在下で水中に乳化させてエマルションを作製しエチレン性不飽和単量体と反応性界面活性剤とを共重合して、着色剤含有重合体を製造する技術が知られている（従来例 4：特許文献 4 参照）。

【 0 0 0 8 】

また、水系で酸性染料とカチオン性重合性界面活性剤とを静電相互作用させ、このカチオン性重合性界面活性剤を重合させることによって、着色ポリマー粒子を作製し、これを界面活性剤で分散させて水性分散液とする技術が知られている（従来例 5：非特許文献 1 参照）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 2 - 1 2 1 4 1 7

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 0 - 1 0 9 7 3 6

【 特許文献 3 】 特開平 9 - 2 7 9 0 7 3

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 1 - 3 0 2 7 0 8

【 非特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 非特許文献 1 】 島津善治，谷口竜王，川口正剛，長井勝利、第 1 2 回高分子ミクロスフェア討論会予稿集、p . 1 3 8 ~ 1 3 4

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

しかしながら、従来例 1 により得られる着色ポリマー粒子を着色剤として用いるインクは、水性媒体内に乳化重合時に用いられる通常の乳化剤（反応性のない乳化剤）や分散剤が多量に残留するため水性インクの浸透性が高く滲みや画像濃度の低下（濃度が低い）、ノズル孔周囲が濡れることによって吐出安定性に劣る、長期の保存安定性に劣る等の問題がある。また、インクジェット記録用インクに通常添加される水溶性溶媒によって着色ポリマー粒子から色素が脱離しやすい傾向にあることから、得られる印刷物の印字品質、印字濃度が低下しやすく、特に染料が油溶性染料である場合に顕著である。染料が水溶性染料である場合には耐水性が低下する傾向にある。

【 0 0 1 2 】

また、従来例 2 により得られる着色ポリマー粒子は着色力が不足していることから、これを用いたインクは十分な画像濃度を得ることができないという問題と、インクジェット記録用インクに通常添加される水溶性溶媒によって着色ポリマー粒子から色素が脱離しやすい傾向にあることから、印刷物は滲み等の発生による印字品質低下や印字濃度の低下及び耐水性の低下が起り、印字品質や印字濃度及び耐水性が安定しない。

【 0 0 1 3 】

また、従来例 3 により得られる着色ポリマー粒子は粒径が十分に小粒径でなく、また粒度分布も安定していないため、これを着色剤として用いたインクをインクジェット記録用インクとして使用した場合、吐出が不安定となる傾向にあり、得られる印刷画像の品質は劣り、色調の鮮明性も不十分であった。

【 0 0 1 4 】

また、従来例 4 により得られる着色ポリマー粒子を着色剤とするインクは、インクジェット記録用インクに通常添加される水溶性溶媒によって着色ポリマー粒子から色素が脱離

10

20

30

40

50

しやすい傾向にあることから、得られる印刷物の印字品質、印字濃度が低くなりやすく、特に染料が油溶性染料である場合に顕著である。

【0015】

また、従来例5により得られる着色ポリマー粒子を水性液中に分散させるためには、通常、高分子分散剤に代表される界面活性剤の添加が必要であり、このような高分子分散剤の存在によって、インクジェット記録用インクの吐出安定性（インクが記録ヘッドから一定方向に安定して吐出される特性）や目詰まり性（記録ヘッドのノズルがつまりにくい特性）が不十分なものとなる。さらに、インク中の高分子型分散剤の含有率が高くなりすぎると、インクの粘度が高くなりすぎて吐出安定性が損なわれるため、高分子型分散剤の含有率は制限されることとなり、これに応じて、着色ポリマー粒子の含有量も制限されるので、従来例5によるインクを使用して得られた記録物の画像は印字濃度が低く、特に、記録媒体を普通紙とした場合には、画像の滲みが発生しやすく、また、発色性も低い。

10

【0016】

本発明は、上記問題点に鑑みて成されたものであって、その目的とするところは、
(1) 分散性及び分散安定性に優れる、
(2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、
(3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、
(4) 画像の印字濃度が高い記録物を得ることができる、
(5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、
(6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、
の前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを高効率で作製可能なマイクロカプセル化染料及びその製造方法、並びに、水性分散液を提供することである。

20

また、本発明の目的は、前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者らは鋭意検討の結果、特定のマイクロカプセル化染料を作製し、このマイクロカプセル化染料をインクジェット記録用インクの着色剤とすることによって、驚くべきことに、前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを得ることができるを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、本発明の技術的構成は以下の通りである。

30

【0018】

[1] カチオン性染料が、乳化重合法によって、「アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤」及び「アニオン性基を有する親水性モノマー（但し、「アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤」を除く）」から誘導された繰り返し構造単位を有するポリマーにより被覆されたことを特徴とするマイクロカプセル化染料。

[2] 前記ポリマーが、前記アニオン性重合性界面活性剤及び前記アニオン性基を有する親水性モノマーに対して共重合可能なコモノマーから誘導された繰り返し構造単位をさらに有するコポリマーであることを特徴とする前記[1]に記載のマイクロカプセル化染料。

40

[3] 前記モノマーが、前記アニオン性重合性界面活性剤及び前記アニオン性基を有する親水性モノマー以外の親水性モノマー、疎水性モノマー、架橋性モノマー、紫外線吸収能を有する骨格を有するモノマー、及び、光安定化能を有する骨格を有するモノマーからなる群から選択された1種以上であることを特徴とする前記[2]に記載のマイクロカプセル化染料。

【0019】

[4] 前記アニオン性重合性界面活性剤の重合性基が、ビニル基、アリル基、アクリロ

50

イル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、及びビニレン基からなる群から選んだ基である、前記〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載のマイクロカプセル化染料。

〔 5 〕 前記アニオン性重合性界面活性剤のアニオン性基が、スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシ基、カルボニル基、及びこれらの塩からなる群から選んだ基である、前記〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載のマイクロカプセル化染料。

〔 6 〕 前記アニオン性重合性界面活性剤の疎水性基が、アルキル基、アリール基及びこれらが組み合わされた基からなる群から選んだ基である、前記〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載のマイクロカプセル化染料。

〔 7 〕 前記アニオン性基を有する親水性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、2 - アクリロイルオキシエチルコハク酸、2 - アクリロイルオキシエチルフタル酸、2 - メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2 - メタクリロイルオキシエチルフタル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、4 - スチレンスルホン酸及びその塩、ビニルスルホン酸及びその塩、スルホエチルアクリレート及びその塩、スルホエチルメタクリレート及びその塩、スルホアルキルアクリレート及びその塩、スルホアルキルメタクリレート及びその塩、スルホプロピルアクリレート及びその塩、スルホプロピルメタクリレート及びその塩、スルホアリールアクリレート及びその塩、スルホアリールメタクリレート及びその塩、ブチルアクリルアミドスルホン酸及びその塩、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸及びその塩およびホスホエチルメタクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、前記〔 1 〕～〔 7 〕のいずれか一項に記載のマイクロカプセル化染料。

【 0 0 2 0 】

〔 8 〕 カチオン性染料を溶解した水性媒体中で、「アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤」及び「アニオン性基を有する親水性モノマー（但し、「アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤」を除く）」を乳化重合することを特徴とするマイクロカプセル化染料の製造方法。

〔 9 〕 (A) カチオン性染料を溶解した水性媒体に、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び「アニオン性基を有する親水性モノマー」を、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び「アニオン性基を有する親水性モノマー」が前記カチオン性染料のカチオン性基の総モル数に対して 0 . 5 倍～2 倍モルとなるように加え、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び「アニオン性基を有する親水性モノマー」を前記カチオン性染料に固定化する工程と、

(C) 前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び前記「アニオン性基を有する親水性モノマー」を前記水性媒体に添加、混合し、重合開始剤を加えて乳化重合する工程とを有する前記〔 8 〕に記載のマイクロカプセル化染料の製造方法。

【 0 0 2 1 】

〔 1 0 〕 (A) カチオン性染料を溶解した水性媒体に、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び「アニオン性基を有する親水性モノマー」を、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び「アニオン性基を有する親水性モノマー」が前記カチオン性染料のカチオン性基の総モル数に対して 0 . 5 倍～2 倍モルとなるように加え、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び「アニオン性基を有する親水性モノマー」を前記カチオン性染料に固定化する工程と、

(B 1) 「アニオン性重合性界面活性剤」及び「アニオン性基を有する親水性モノマー」に対して共重合可能な疎水性モノマーを前記水性媒体に添加して混合する工程、

(C) 前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び前記「アニオン性基を有する親水性モノマー」を前記水性媒体に添加、混合し、重合開始剤を加えて乳化重合する工程とを有する前記〔 8 〕に記載のマイクロカプセル化染料の製造方法。

【 0 0 2 2 】

〔 1 1 〕 (A) カチオン性染料を溶解した水性媒体に、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び「アニオン性基を有する親水性モノマー」を、前記「アニオン性重合性界面活

10

20

30

40

50

性剤」及び「アニオン性基を有する親水性モノマー」が前記カチオン性染料のカチオン性基の総モル数に対して0.5倍～2倍モルとなるように加え、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び「アニオン性基を有する親水性モノマー」を前記カチオン性染料に固定化する工程と、

(B2) 「アニオン性重合性界面活性剤」及び「アニオン性基を有する親水性モノマー」に対して共重合可能な疎水性モノマーと架橋性モノマーとを前記水性媒体に添加して混合する工程、

(C) 前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び前記「アニオン性基を有する親水性モノマー」を前記水性媒体に添加、混合し、重合開始剤を加えて乳化重合する工程とを有する前記[8]に記載のマイクロカプセル化染料の製造方法。

10

【0023】

[12] 前記工程(B1)または(B2)において、前記水性媒体に「紫外線吸収能を有する骨格を有するモノマー」及び/又は「光安定化能を有する骨格を有するモノマー」を添加する前記[10]または[11]に記載のマイクロカプセル化染料の製造方法。

[13] 前記工程(C)において、前記水性媒体に前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び前記「アニオン性基を有する親水性モノマー」以外の親水性モノマーを分散させる前記[9]～[12]のいずれかに記載のマイクロカプセル化染料の製造方法。

[14] 前記アニオン性基を有する親水性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、4-スチレンスルホン酸及びその塩、ビニルスルホン酸及びその塩、スルホエチルアクリレート及びその塩、スルホエチルメタクリレート及びその塩、スルホアルキルアクリレート及びその塩、スルホアルキルメタクリレート及びその塩、スルホプロピルアクリレート及びその塩、スルホプロピルメタクリレート及びその塩、スルホアリールアクリレート及びその塩、スルホアリールメタクリレート及びその塩、ブチルアクリルアミドスルホン酸及びその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩およびホスホエチルメタクリレートからなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする、前記[8]～[13]のいずれか一項に記載のマイクロカプセル化染料の製造方法。

20

30

[15] 前記[8]～[14]のいずれかに記載のマイクロカプセル化染料の製造方法により得られるマイクロカプセル化染料。

[16] 前記[1]～[7]、[15]のいずれかに記載のマイクロカプセル化染料を含むことを特徴とする水性分散液。

【0024】

[15] 前記[14]に記載の水性分散液を含むインクジェット記録用インク。

[16] 前記[1]～[6]、[13]のいずれかに記載のマイクロカプセル化染料と水とを少なくとも含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

[17] 水溶性有機溶媒をさらに含むことを特徴とする前記[15]または[16]に記載のインクジェット記録用インク。

40

[18] 前記水溶性有機溶媒が、沸点が180以上の高沸点水溶性有機溶媒であることを特徴とする前記[17]に記載のインクジェット記録用インク。

[19] 前記水溶性有機溶媒が、グリセリン、多価アルコールのアルキルエーテル及び1,2-アルキルジオールからなる群から選択された1種以上の化合物を含むことを特徴とする前記[17]または[18]に記載のインクジェット記録用インク。

【0025】

[20] 固体湿潤剤をさらに前記インクジェット記録用インクの全重量に対して3重量%～20重量%で含むことを特徴とする前記[15]～[19]のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

[21] 前記固体湿潤剤が、トリメチロールプロパンおよび/または1,2,6-ヘキ

50

サントリオールであることを特徴とする前記〔20〕に記載のインクジェット記録用インク。

〔22〕界面活性剤をさらに含むことを特徴とする前記〔15〕～〔21〕のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

〔23〕前記界面活性剤が、アセチレングリコール系界面活性剤および/またはアセチレンアルコール系界面活性剤であることを特徴とする前記〔22〕のインクジェット記録用インク。

〔24〕糖類をさらに含むことを特徴とする前記〔15〕～〔23〕のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

【発明の効果】

10

【0026】

以上説明したように、本発明によれば、

- (1) 分散性及び分散安定性に優れる、
- (2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、
- (3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、
- (4) 画像の印字濃度が高い記録物を得ることができる、
- (5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、
- (6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、

の前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを高効率で作製可能なマイクロカプセル化染料及びその製造方法、並びに、水性分散液を提供できる。

20

また、本発明によれば、前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】カチオン性染料の集合体が、水性媒体に分散するとともに、アニオン性重合性界面活性剤とに対して、共存している状態を示す模式図である。

【図2】図1に示す分散状態においてアニオン性重合性界面活性剤が重合された状態を示す模式図である。

【図3】カチオン性染料の集合体が、水性媒体に分散するとともに、アニオン性重合性界面活性剤と疎水性モノマーとに対して、共存している状態を示す模式図である。

30

【図4】図3に示す分散状態においてアニオン性重合性界面活性剤と疎水性モノマーとが重合された状態を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料は、カチオン性染料が、乳化重合法によって、「アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」から誘導された繰り返し構造単位を有するポリマーにより被覆されてなることを特徴としている。

【0029】

40

ここでは、前記ポリマーが、前記アニオン性重合性界面活性剤及び/又は前記アニオン性基を有する親水性モノマーに対して共重合可能なコモノマーから誘導された繰り返し構造単位をさらに有するコポリマーであっても良い。

【0030】

前記乳化重合法によれば、重合系内に、カチオン性染料のカチオン性基と、乳化重合に用いられる「アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」のアニオン性基とに起因する分極状態が作製される。そして、カチオン性染料の周囲に存在する乳化重合前におけるモノマーの配置形態が重合系内の前記特定の分極状態の影響を受けることによって高精度で制御されることにより、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料は、

50

(1) 分散安定性に優れる、
 (2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、
 (3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、
 (4) 画像の印字濃度が高い記録物を得ることができる、
 (5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、
 (6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、の前記(1) ~ (6) の全てを満足するインクジェット記録用インクを作製可能である。なお、マイクロカプセル化の手法として知られる転相乳化法や酸析法では、顔料のような水に溶解しない固形物の表面に樹脂を吸着させることで被覆することは可能であるが、水に溶解する染料を樹脂で被覆することは、実質上、不可能である。

10

【 0 0 3 1 】

本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料は、カチオン性染料を溶解した水性媒体中で、「アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」を乳化重合することにより好適に作製でき、より具体的には、以下の本発明の第一及び第二実施形態に係るマイクロカプセル化染料の製造方法により好適に作製できる。

【 0 0 3 2 】

本発明の第一実施形態に係るマイクロカプセル化染料の製造方法は、
 (A) カチオン性染料を溶解した水性媒体に、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は前記「アニオン性基を有する親水性モノマー」を、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は前記「アニオン性基を有する親水性モノマー」が前記カチオン性染料のカチオン性基の総モル数に対して0.5倍~2倍モルとなるように加え、前記「アニオン性重合性界面活性剤」を前記カチオン性染料に固定化する工程と、
 (C) 前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は前記「アニオン性基を有する親水性モノマー」を前記水性媒体に添加、混合し、重合開始剤を加えて乳化重合する工程とを有することを特徴とする。

20

【 0 0 3 3 】

また、本発明の第二実施形態に係るマイクロカプセル化染料の製造方法は、
 (A) カチオン性染料を溶解した水性媒体に、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は前記「アニオン性基を有する親水性モノマー」を、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は前記「アニオン性基を有する親水性モノマー」が前記カチオン性染料のカチオン性基の総モル数に対して0.5倍~2倍モルとなるように加え、前記「アニオン性重合性界面活性剤」を前記カチオン性染料に固定化する工程と、
 (B 1) 「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」に対して共重合可能な疎水性モノマーを前記水性媒体に添加して混合する工程、
 (C) 前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は前記「アニオン性基を有する親水性モノマー」を前記水性媒体に添加、混合し、重合開始剤を加えて乳化重合する工程とを有することを特徴とする。

30

【 0 0 3 4 】

このようなマイクロカプセル化染料の製造方法によれば、
 I) 例えばイオン交換水等の脱イオン水を主成分とする水性媒体にカチオン性染料を溶解し、アニオン性重合性界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマーのアニオン性基量が前記カチオン性染料のカチオン性基の総モルに対して前記範囲となるようにアニオン性重合性界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマーを分散させて、カチオン性染料のカチオン性基とアニオン性重合性界面活性剤のアニオン性基との間にイオン結合を形成させ、
 II) 共重合性モノマーとして疎水性モノマーを用いる場合には疎水性モノマーを上記水性媒体に添加し混合してから、アニオン性重合性界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマーを添加し混合させることにより、芯(コア)にカチオン性染料からな

40

50

る色素を有し、且つ外郭に水相側に向けて配向したアニオン性基を持ったミセルを形成させることができる。

この水性媒体に重合開始剤を加え、重合反応を実施することによって、極めて高精度に制御された構造を有するマイクロカプセル化染料の製造が可能となる。

【0035】

前記第一実施形態の製造方法によれば、カチオン性染料が、「アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」から誘導された繰り返し構造単位を有するポリマーにより被覆されてなるマイクロカプセル化染料が得られる。

前記第二実施形態の製造方法によれば、カチオン性染料が、「アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」と疎水性モノマーとから誘導された繰り返し構造単位を有するポリマーにより被覆されてなるマイクロカプセル化染料が得られる。

【0036】

以下、前記した好適な製造方法においてカチオン性染料の起こり得る存在状態を説明しながら、本発明の実施形態を説明する。ただし、以下に挙げる染料の存在状態は推定を含むものである。

【0037】

先ず、第一実施形態においては、カチオン性染料を脱イオン水を主成分とする水性媒体に溶解し、アニオン性重合性界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマーを加えることによって、図1に示すように、カチオン性染料の集合体10が芯(コア)に芯物質として存在し、アニオン性基11と疎水性基12と重合性基13とを有するアニオン性重合性界面活性剤2がその周囲に存在し、さらに、その周囲にアニオン性重合性界面活性剤2が存在した状態となる。すなわち、カチオン性染料1のカチオン性基14とアニオン性重合性界面活性剤2のアニオン性基11がイオン性の強い結合で吸着することによってカチオン染料の集合体10が形成される。そして、さらにこの周囲にアニオン性重合性界面活性剤2が存在することによって、内側のアニオン性重合性界面活性剤2の疎水性基12と重合性基13に対して、外側のアニオン性重合性界面活性剤2の疎水性基12と重合性基13が、疎水性相互作用によって向き合い、外側のアニオン性重合性界面活性剤2のアニオン性基11は水性媒体の存在する方向、すなわちカチオン性染料の集合体10から離れる方向に向いた、いわゆる、ミセルのような状態となる。

【0038】

この状態に例えば重合開始剤を添加してアニオン性重合性界面活性剤2の重合性基13を重合させることによって、図2に示すように、アニオン性染料の集合体10がポリマー層60で被覆されたマイクロカプセル化染料100が作製される。ここで、ポリマー層60の表面はアニオン性基11を有するので、マイクロカプセル化染料100は、水性媒体(水を主成分とする溶媒)に分散可能である。前記アニオン性重合性界面活性剤2の代わりに、アニオン性基を有する親水性モノマーを使用する場合も同様にしてマイクロカプセル化染料を作製することができる。

【0039】

また、第二実施形態においては、カチオン性染料1のカチオン性基14とアニオン性重合性界面活性剤2のアニオン性基11がイオン性の強い結合で吸着することによって、図3に示すように、カチオン性染料1の集合体10を核に、アニオン性基11と疎水性基12と重合性基13とを有するアニオン性重合性界面活性剤2がその周囲に存在する状態を形成する。ここに、アニオン性重合性界面活性剤に対して共重合可能な疎水性モノマー15を加えると、内側のアニオン性重合性界面活性剤2の疎水性基12と重合性基13と、外側のアニオン性重合性界面活性剤2の疎水性基12と重合性基13とが存在する疎水領域に、疎水性モノマー15が存在するようになる。外側のアニオン性重合性界面活性剤2は、その疎水性基12と重合性基13を芯(コア)に向け、アニオン性基11を水性媒体の存在する方向、すなわちカチオン性染料1の集合体10から離れる方向に向けて最外郭

10

20

30

40

50

に位置して、いわゆるミセルのような状態を形成する。この状態に例えば重合開始剤を添加して、アニオン性重合性界面活性剤 3 の重合性基 1 3 および疎水性モノマー 1 5 の重合性基 1 6 を重合反応させることによって、図 4 に示すように、カチオン性染料 1 の集合体 1 0 がアニオン性重合性界面活性剤 2 とこれらと共重合可能な疎水性モノマー 1 5 とから形成されたポリマー層 6 1 で被覆されたマイクロカプセル化染料 1 0 1 が作製される。ここで、ポリマー層 6 1 の表面はアニオン性基 1 1 を有するので、マイクロカプセル化染料 1 0 1 は水性媒体に分散可能である。前記アニオン性重合性界面活性剤 2 の代わりに、親水性基としてアニオン性基を有する親水性モノマーを使用する場合も同様にして、マイクロカプセル化染料を作製することができる。

【 0 0 4 0 】

以上に説明したカチオン性染料がポリマーにより被覆されたマイクロカプセル化染料によれば、その製造工程においてマイクロカプセル化染料の芯部分にカチオン性染料が集合体を形成することから、ポリマー微粒子を製造してから染料で着色して得る着色ポリマーやモノマーに油性染料を溶解し乳化重合して得る着色ポリマー等の従来の着色ポリマーと比較して染料濃度を高くすることができる。これによって、印刷濃度が高く、かつ、発色性の高い記録物を得ることができる。また、染料とポリマーがイオンの強固に結合していることから、染料のブリードアウトが無い。また、染料が集合体を形成してポリマー層に保護された芯（コア）として存在するため、耐水性、耐湿性、耐光性等の堅牢性に優れる。また、図 2 及び図 4 に示すように、マイクロカプセル化染料の表面のアニオン性基が水性媒体の存在する方向に向いて規則正しく密に配向していることから、高分子型分散剤を併用しなくとも、マイクロカプセル化染料の水性媒体に対する分散安定性は高い。そのため、本発明に係るマイクロカプセル化染料をインクジェット記録用インクの着色剤として用いた場合、より多重量のマイクロカプセル化染料をインク中に含有させても優れた分散安定性を維持できる。これによって、マイクロカプセル化染料が記録ヘッドのノズルを詰まらせる虞れが少なくなることから、吐出安定性も良好となる。すなわち、分散安定性および吐出安定性に優れると同時に、従来の色材に染料を用いた着色ポリマー粒子を着色剤とする水系インクと比較して着色剤の含有濃度が向上した水系染料インクを作製できる。これらによって画像の堅牢性に優れるとともに、印刷濃度の高い記録物を得ることができる。

【 0 0 4 1 】

より具体的に考察すれば、本発明のマイクロカプセル化染料においては、上述したように、アニオン性基が水性媒体側に向かって規則正しく密に配向しているものと考えられるので、マイクロカプセル化染料の間に、効果的な静電的な反発力が生じているものと考えられる。また、このような静電的な反発力に加えて、染料を被覆しているポリマーに起因する立体障害による効果（高分子効果）も、本発明のマイクロカプセル化染料が水性媒体中で優れた分散安定性を有する一因となっているものと考えられる。

【 0 0 4 2 】

記録媒体を普通紙とした場合に画像の滲みの発生を抑制できる理由、また、画像の印字濃度の高い理由としては、マイクロカプセル化染料の水性媒体側に向かって規則正しく密に配向しているアニオン性基の働きによるところが大きいものと考えられる。インクが記録ヘッドから吐出されて普通紙上に着弾すると、インク溶媒は紙中に急速に浸透し、本発明のマイクロカプセル化染料は、その表面に存在するアニオン性基が普通紙中に通常含まれるマグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の各種の金属イオンと相互作用することによって凝集しやすく、また、普通紙のサイズ処理においてサイズ剤と共に用いられた普通紙中のカチオン性デンプンや、カチオン性高分子とマイクロカプセル化染料のアニオン性基とが相互作用することによって吸着あるいは凝集しやすい。また、マイクロカプセル化染料は、その表面のアニオン性基とセルロース繊維との相互作用によって普通紙のセルロース繊維上に吸着しやすい。よって、本発明のマイクロカプセル化染料を着色剤とするインクが記録ヘッドから吐出されて普通紙上に着弾すると、着色剤が普通紙の表面近傍に溜まりやすいので、高い画像濃度が得られるとともに滲みの発生も抑制されるものと考え

10

20

30

40

50

られる。

【0043】

次に、本発明に係るマイクロカプセル化染料の構成成分について詳細に説明する。

【0044】

カチオン性染料は、公知のものを限定なく使用できるが、以下のものを好適に例示できる。

マゼンタを発現するカチオン性染料としては、C・I・ベーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, C・I・ベーシックバイオレット1, 3, 7, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28等を挙げることができる。

10

【0045】

シアンを発現するカチオン性染料としては、C・I・ベーシックブルー1, 3, 5, 7, 9, 19, 21, 22, 24, 25, 26, 28, 29, 40, 41, 44, 45, 47, 54, 58, 59, 60, 64, 65, 66, 67, 68等を挙げることができる。

【0046】

イエローを発現するカチオン性染料としては、C・I・ベーシックイエロー1, 2, 11, 13, 14, 19, 21, 25, 28, 32, 33, 34, 35, 36等を挙げることができる。

【0047】

ブラックを発現するカチオン性染料としては、C・I・ベーシックブラック2, 8等を挙げることができる。

20

【0048】

オレンジを発現するカチオン性染料としては、C・I・ベーシックオレンジ2, 14, 15, 21, 22, 32, 33, 34等を挙げることができる。

【0049】

グリーンを発現するカチオン性染料としては、C・I・ベーシックグリーン1, 4, 6等を挙げることができる。

【0050】

ブラウンを発現するカチオン性染料としては、C・I・ベーシックブラウン1, 11, 12等を挙げることができる。

30

【0051】

また、カチオン性染料としては、蛍光染料を使用することもでき、C・I・ベーシックレッド1, 1-1, C・I・ベーシックイエロー35, 40, 95, C・I・ベーシックブルー7, C・I・ベーシックバイオレット10, 11:1等を挙げることができる。

【0052】

カチオン性染料は、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位とを有するポリマーによって被覆されることにより、本発明の第一実施形態に係るマイクロカプセル化染料とされる。第一実施形態に係るマイクロカプセル化染料は、前記した第一実施形態に係るマイクロカプセル化染料の製造方法により、より具体的には、脱イオン水を主成分とする水性溶媒にカチオン性染料を溶解し、これに、アニオン性重合性界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマーを前記所定範囲の量で加え、超音波を照射した処理した後に、さらにアニオン性重合性界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマーを加えて混合し、超音波を照射して処理した後に、重合開始剤を加えて重合反応することにより得られる。

40

【0053】

また、カチオン性染料は、アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位と、疎水性の共重合性モノマーから誘導された繰り返し構造単位とを有するポリマーによって被覆されることにより、本発明の第二実施形態に係るマイクロカプセル化染

50

料とされる。より具体的には、第二実施形態に係るマイクロカプセル化染料は、前記した第二実施形態に係るマイクロカプセル化染料の製造方法により、より具体的には、脱イオン水を主成分とする水性媒体にカチオン性染料を溶解し、これに、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーを前記所定範囲の量で加えて超音波を照射し処理した後に、疎水性の共重合性モノマーを加え、さらにアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーを加えて混合し、超音波を照射して処理した後に、重合開始剤を加えて重合反応することにより得られる。

【0054】

前記工程(A)において、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーの添加量は、カチオン性染料のカチオン性基の総モル数(mol)に対して、0.5～2倍モルの範囲であり、より好ましくは、0.8～1.2倍モルの範囲である。

10

【0055】

ここで、前記工程(A)において、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーがカチオン性染料のカチオン性基の総モル数に対して0.5倍未満となると、ポリマーによってカチオン性染料を被覆できなくなる状態が顕著となり、マイクロカプセル化染料が殆ど製造されない。一方、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーがカチオン性染料のカチオン性基の総モル数に対して2倍超過となると、水性媒体に分散することのできない凝集物の発生が顕著となり、“凝集物を除去する工程が必要となる”あるいは“カチオン性染料が凝集物に取り込まれることによって、マイクロカプセル化染料の収率が不十分となる”等の不具合が生じ、マイクロカプセル化染料の製造効率が著しく低下する。

20

【0056】

本発明のマイクロカプセル化染料の製造方法によれば、前記工程(A)において、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーの添加量を、カチオン性染料のカチオン性基の総モル数(mol)に対して0.5倍モル以上とすることによって、アニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーがカチオン性染料にイオンの強く結合し、容易にカプセル化が可能となる。さらに、0.8倍モル以上とすれば、ポリマーによってカチオン性染料をより確実に被覆でき、マイクロカプセル化染料を確実に得ることができる。

30

また、2倍モル以下の添加量とすることで、上記した凝集物の発生や、カチオン性染料に未吸着のアニオン性重合性界面活性剤及び／又はアニオン性基を有する親水性モノマーが過度に発生することに起因するカチオン性染料を芯物質として持たないポリマー粒子(ポリマーのみからなる粒子)の発生を防止することができる。さらに1.2倍モル以下とすれば、より確実に凝集物の発生を抑制できる。

以上により本発明のマイクロカプセル化染料の製造方法によれば、前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを作製可能なマイクロカプセル化染料を確実にかつ高効率で得ることができる。

【0057】

アニオン性重合性界面活性剤の親水性基としては、スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩からなる群から選択されたアニオン性基が好ましく、疎水性基としては、アルキル基、アリール基およびこれらが組み合わせられた基からなる群から選択されることが好ましい。

40

重合性基としては、不飽和炭化水素基が好ましく、さらに詳しくは、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されたものであることが好ましい。このなかでも特にアクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい例として例示できる。

【0058】

前記アニオン性重合性界面活性剤の具体的な例としては、特公昭49-46291号公報、特公平1-24142号公報、又は特開昭62-104802号公報に記載されてい

50

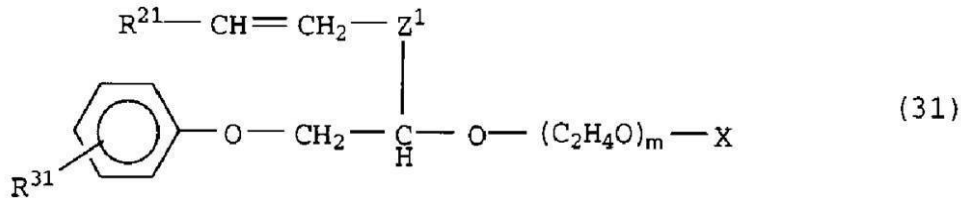
るようなアニオン性のアリル誘導体、特開昭62-221431号公報に記載されているようなアニオン性のプロベニル誘導体、特開昭62-34947号公報又は特開昭55-11525号公報に記載されているようなアニオン性のアクリル酸誘導体、特公昭46-34898号公報又は特開昭51-30284号公報に記載されているようなアニオン性のイタコン酸誘導体などを挙げることができる。

【0059】

本発明において使用するアニオン性重合性界面活性剤としては、例えば、一般式(31)：

【0060】

【化1】



10

【0061】

[式中、 R^{21} 及び R^{31} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~12の炭化水素基であり、 Z^1 は、炭素-炭素単結合又は式

-CH₂-O-CH₂-

20

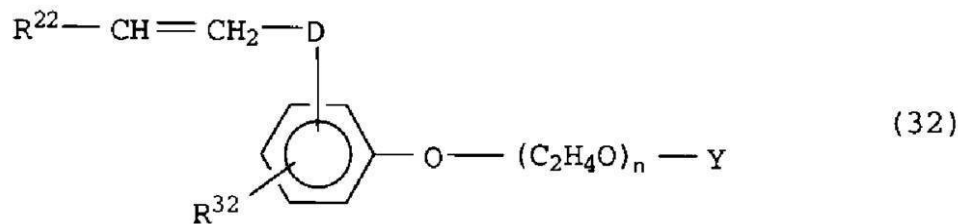
で表される基であり、 m は2~20の整数であり、

X は式-SO₃M¹で表される基であり、M¹はアルカリ金属、アンモニウム塩、又はアルカノールアミンである]

で表される化合物、又は式(32)：

【0062】

【化2】



30

【0063】

[式中、 R^{22} 及び R^{32} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~12の炭化水素基であり、 D は、炭素-炭素単結合又は式

-CH₂-O-CH₂-

で表される基であり、 n は2~20の整数であり、

Y は式-SO₃M²で表される基であり、M²はアルカリ金属、アンモニウム塩、又はアルカノールアミンである]

40

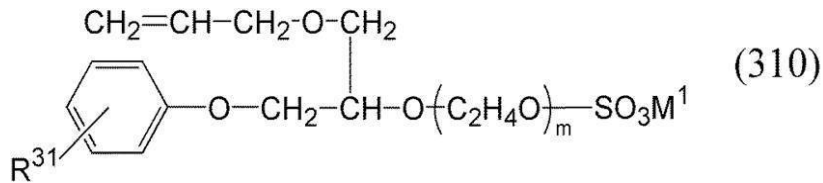
で表される化合物が好ましい。

【0064】

前記式(31)で表される重合性界面活性剤は、特開平5-320276号公報、又は特開平10-316909号公報に記載されている。式(31)における R^{21} の種類と x の値を適宜調整することによって、求められる親水性又は疎水性の度合いに対応させることが可能である。式(31)で表される好ましい重合性界面活性剤としては、下記の式(310)で表される化合物を挙げることができ、具体的には、下記の式(31a)~(31d)で表される化合物を挙げることができる。

【0065】

【化3】



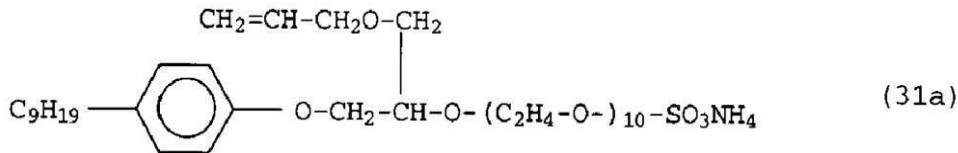
【0066】

[式中、 R^{31} 、 m 、 M^1 は式(31)で表される化合物と同様]

【0067】

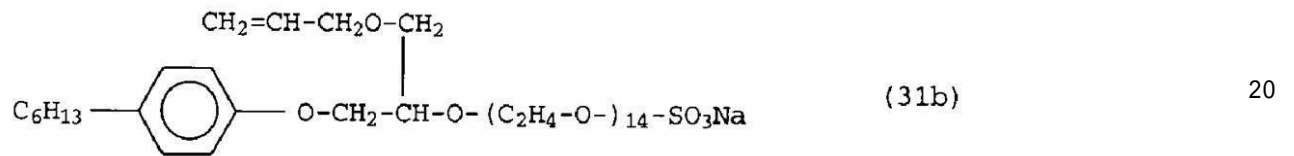
【化4】

10



【0068】

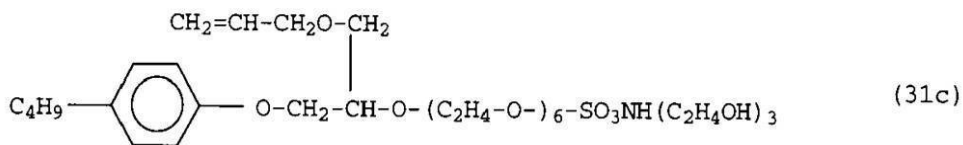
【化5】



20

【0069】

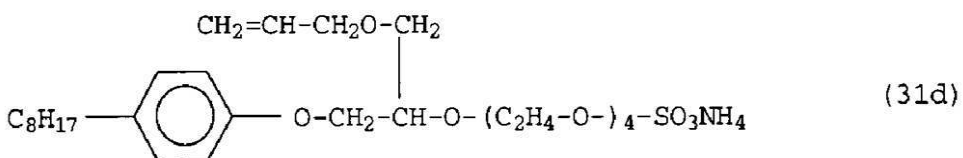
【化6】



【0070】

【化7】

30



【0071】

前記のアニオン性重合性界面活性剤としては、市販品を用いることもできる。例えば、第一工業製薬株式会社のアクアロンHSシリーズ(アクアロンHS-05、HS-10、HS-20、HS-1025)、あるいは、旭電化工業株式会社のアデカリアソープSE-10N、SE-20Nなどを挙げることができる。

40

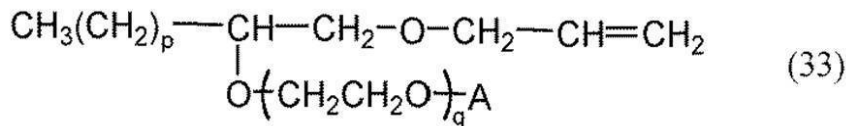
旭電化工業株式会社のアデカリアソープSE-10Nは、式(310)で表される化合物において、 M^1 が NH_4 、 R^{31} が C_9H_{19} 、 $m=10$ とされた化合物である。旭電化工業株式会社のアデカリアソープSE-20Nは、式(310)で表される化合物において、 M^1 が NH_4 、 R^{31} が C_9H_{19} 、 $m=20$ とされた化合物である。

【0072】

また、本発明において使用するアニオン性重合性界面活性剤としては、例えば、一般式(33)：

【0073】

【化 8】



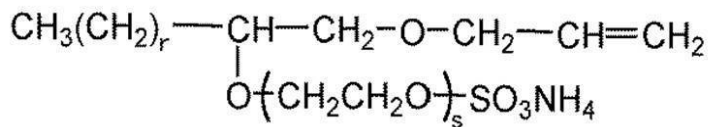
【0074】

[式中、pは9又は11であり、qは2～20の整数であり、Aは $-\text{SO}_3\text{M}^3$ で表わされる基であり、 M^3 はアルカリ金属、アンモニウム塩又はアルカノールアミンである]で表される化合物が好ましい。式(33)で表される好ましいアニオン性重合性界面活性剤としては、以下の化合物を挙げるができる。

10

【0075】

【化 9】



【0076】

[式中、rは9又は11、sは5又は10]

【0077】

前記のアニオン性重合性界面活性剤としては、市販品を用いることもできる。例えば、第一工業製薬株式会社のアクアロンKHシリーズ(アクアロンKH-05、アクアロンKH-10)などを挙げるができる。アクアロンKH-05は、上記式で示される化合物において、rが9、sが5とされた化合物と、rが11、sが5とされた化合物との混合物である。アクアロンKH-10は、上記式で示される化合物において、rが9、sが10とされた化合物と、rが11、sが10とされた化合物との混合物である。

20

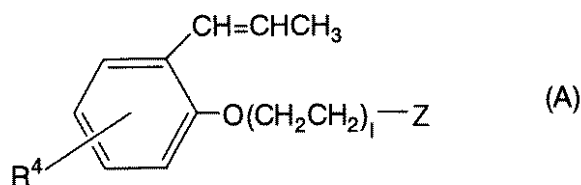
【0078】

また、アニオン性重合性界面活性剤としては、下記の式(A)で表される化合物も好ましい。

【0079】

【化 10】

30



40

【0080】

[上式中、 R^4 は水素原子または炭素数1から12の炭化水素基を表し、1は2～20の数を表し、 M^4 はアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す。]

【0081】

以上に例示したアニオン性重合性界面活性剤は、単独で、又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0082】

前記アニオン性重合性界面活性剤のアニオン性基の一部は、マイクロカプセル化後、カプセル表面に水相側に配向して存在するものと考えられる。これによって、カプセル化粒子の水相中での分散性及び分散安定性が優れたものとなる。また、上記のアニオン性基は

50

、普通紙中に通常含まれるマグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の各種の金属イオンやカチオン性デンプンやカチオン性高分子や、セルロース繊維と相互作用しやすい。かかるマイクロカプセル化染料を着色剤とするインクジェット記録用インクを普通紙に対して吐出させれば、着色剤が普通紙の着弾位置近傍に溜まりやすいので、より確実に、画像濃度が得られるとともに、滲みの発生も抑制できる。

【0083】

本発明において使用できるアニオン性基を有する親水性モノマーとしては、その構造中に親水性基としてのアニオン性基と重合性基とを少なくとも有するもので、親水性基がスルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩の群から選択されたものを好適に例示できる。

10

重合性基としては、ラジカル重合が可能な不飽和炭化水素基であって、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されるのが好ましい。

【0084】

スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩等のアニオン性基は、カプセル表面に水相側に配向して存在するものと考えられ、これによってカプセル化粒子の水相中での分散性及び分散安定性が優れたものとなる。また、上記のアニオン性基は、普通紙中に通常含まれるマグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の各種の金属イオンや、カチオン性デンプンやカチオン性高分子や、セルロース繊維と相互作用しやすい。親水性基としてアニオン性基を有する重合性モノマーを使用してマイクロカプセル化染料を作製し、このようなマイクロカプセル化染料を着色剤とするインクジェット記録用インクを普通紙に対して吐出させれば、着色剤が普通紙のセルロース繊維上に吸着しやすいことから、着弾位置近傍で、かつ、紙表面近傍に溜まりやすいので、より確実に、画像濃度が得られるとともに滲みの発生も抑制できる。

20

【0085】

アニオン性基を有する親水性モノマーの好ましい具体例としては、カルボキシル基を有するモノマーとして、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。スルホン酸基を有するモノマーとしては、例えば、4-スチレンスルホン酸及びその塩、ビニルスルホン酸及びその塩、スルホエチルアクリレート及びその塩、スルホエチルメタクリレート及びその塩、スルホアルキルアクリレート及びその塩、スルホアルキルメタクリレート及びその塩、スルホプロピルアクリレート及びその塩、スルホプロピルメタクリレート及びその塩、スルホアリールアクリレート及びその塩、スルホアリールメタクリレート及びその塩、ブチルアクリルアミドスルホン酸及びその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩等が挙げられる。また、ホスホン基を有するモノマーとしては、ホスホエチルメタクリレート等のリン酸基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。

30

【0086】

前記工程(A)において、アニオン性重合性界面活性剤とアニオン性基を有する親水性モノマーとを併用する場合においては、その添加量の総和が、カチオン性染料のカチオン性基の総モル数(mol)に対して、前記したように、好ましくは、0.5~2倍モルの範囲であり、より好ましくは、0.8~1.2倍モルの範囲である。

40

【0087】

工程(C)におけるアニオン性重合性界面活性剤の添加量は、工程(A)における“アニオン性重合性界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマー”に対して、1倍~10倍モル程度の範囲が好ましく、より好ましくは1倍モル~5倍モル程度の範囲である。1倍モル以上の添加量とすることにより、カプセル化粒子の分散性及び分散安定性が優れたものとなり、吐出安定性も優れたものとなる。さらには紙繊維への吸着性が向

50

上し、印刷濃度、発色性に優れたものとなる。10倍モル以下の添加量とすることでカプセル化に寄与しないアニオン性重合性界面活性剤の発生を抑制し、そしてカプセル粒子以外に芯物質が存在しないポリマー粒子が発生することを防止できる。

【0088】

工程(C)におけるアニオン性基を有する親水性モノマーの添加量は、工程(A)における“アニオン性重合性界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマー”に対して、1倍モル～10倍モル程度の範囲が好ましく、より好ましくは、1.5倍モル～5倍モル程度の範囲である。1倍モル以上の添加量とすることにより、カプセル化粒子の分散性及び分散安定性が優れたものとなり、吐出安定性も優れたものとなる。10倍モル以下の添加量とすることでカプセル化に寄与しない親水性モノマーの発生を抑制し、そしてカプセル粒子以外に芯物質が存在しないポリマー粒子が発生することを防止できる。

10

【0089】

工程(C)においてアニオン性重合性界面活性剤とアニオン性基を有する親水性モノマーとを併用する場合においては、その添加量の総和が工程(A)における“アニオン性重合性界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマー”に対して、1倍モル～10倍モル程度の範囲が好ましく、より好ましくは、1倍モル～5倍モル程度の範囲である。前述したように、1倍モル以上の添加量とすることにより、カプセル化粒子の分散性及び分散安定性が優れたものとなる。10倍モル以下の添加量とすることでカプセル化に寄与しない親水性モノマーの発生を抑制し、そしてカプセル化粒子以外に芯物質が存在しないポリマー粒子の発生を防止することができる。

20

【0090】

さらに、特に、記録物の定着性や耐擦過性、耐溶剤性を制御したり、インクの保存安定性を制御する目的で、その他のモノマーを添加してもよく、前記第二実施形態は、その他のモノマーとして疎水性モノマーを選択した形態である。

【0091】

特に、記録物の定着性や耐擦過性は、本発明に係るマイクロカプセル化染料の染料を被覆している共重合体(コポリマー)のガラス転移温度(Tg)を制御することによって可能である。共重合体のガラス転移温度(Tg)は-20～30が好ましい。Tgが30を超えると定着性や耐擦過性が低下する傾向となり、Tgが-20より小さいと耐溶剤性が低下する傾向となる。

30

【0092】

室温において本発明に係るマイクロカプセル化染料を使用したインクを用いて普通紙やインクジェット記録用専用メディア等の記録媒体に印字すると、本発明に係るマイクロカプセル化染料粒子の周囲にある水媒体(水および/または水溶性有機溶媒からなる)が普通紙やインクジェット記録用専用メディア等の記録媒体中に浸透してマイクロカプセル化染料粒子の近傍から除去されることで粒子同士が近接するが、その際に染料集合体を被覆している共重合体(コポリマー)のガラス転移温度が前記温度範囲であると、粒子間の間隙に生じる毛細管圧によってマイクロカプセル化染料粒子の被覆ポリマー同士が融着して染料を内部に包み込んだ(包含した)状態で成膜するため、画像の耐擦性を特に良好にできる。

40

【0093】

一般に、高分子固体、特に無定形高分子固体において、温度を低温から高温へ上げていくと、わずかな変形に非常に大きな力の要る状態(ガラス状態)から小さな力で大きな変形が起こる状態へと急変する現象が起こり、この現象の起こる温度をガラス転移温度という。一般には、熱走査型熱量計(Differential scanning calorimeter)による昇温測定によって得られた示差熱曲線において、吸熱ピークの底部から吸熱の開始点に向かって接線を引いたときのベースラインとの交点の温度をガラス転移温度とする。また、ガラス転移温度では弾性率、比熱、屈折率などの他の物性も急激に変化することが知られており、これらの物性を測定することによってもガラス転移温度が決定されることが知られている。本発明においては、熱走査型熱量計(DSC)による

50

昇温測定によって得られたガラス転移温度を用いた。

【0094】

本発明のインクを用いて普通紙やインクジェット記録用専用メディア等の記録媒体に印字した際に、本発明に係る着色剤が常温でより好ましく成膜するためには、本発明に係るマイクロカプセル化染料の被覆ポリマー（コポリマー）のガラス転移温度（ T_g ）は、より好ましくは15以下、さらに好ましくは10以下である。したがって、本発明に係るマイクロカプセル化染料の被覆ポリマー（コポリマー）は、ガラス転移温度が30以下になるように設計されることが好ましく、より好ましくは15以下、さらに好ましくは10以下に設計されるのが好ましい。ポリマーのガラス転移温度は、主として疎水性モノマーの種類や仕込み量を適宜選択することにより上記の範囲内に調節することができる。本発明に係るマイクロカプセル化染料の被覆ポリマー（コポリマー）のガラス転移温度にあわせて、その温度以上で印刷物を加熱することが可能である場合は、ガラス転移温度が加熱温度以下であれば成膜が可能であることから、ガラス転移温度は30を越えても構わないが、この場合には、加熱機構をインクジェット記録装置に付帯させる等の必要がある。

10

【0095】

その他のコモノマーとしては、疎水性モノマーの他、親水性モノマー（前記アニオン性を有する親水性モノマー以外の親水性モノマー）を挙げることができる。なお、必要に応じて、他のコモノマーとして疎水性モノマーと前記親水性モノマーとを併用してもよい。

20

【0096】

前記アニオン性を有する親水性モノマー以外の親水性モノマーとしては、親水性基として水酸基、エチレンオキシド基、アミド基、アミノ基を有するものが挙げられる。これらの親水性基は、アニオン性基と共にカプセル表面で水相側に配向して存在すると考えられ、紙のセルロース繊維のOH基と水素結合を形成しやすいことから、これらの親水性基を持つ親水性モノマーを併用して得たマイクロカプセル化染料を着色剤とするインクジェット記録用インクを普通紙に対して吐出させた場合、着色剤が普通紙のセルロース繊維上にさらに吸着しやすくなり、着弾位置近傍で且つ紙表面近傍に留まりやすくなるので、さらに画像濃度が得られるとともに滲みの発生も抑制できる。親水性モノマーは、前記した第一実施形態及び第二実施形態の工程（C）にて水性媒体中に分散させるのが好ましく、より具体的には、以下の手順を好適に例示できる。

30

【0097】

（1）カチオン性染料を主成分が脱イオン水である水性媒体に溶解し、これに「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性を有する親水性モノマー」を、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性を有する親水性モノマー」がカチオン性染料のカチオン性基の総モル数に対して0.5倍～2倍モルとなるように加え、超音波を照射する工程。ここでは、アニオン性重合性界面活性剤及び/又は「アニオン性を有する親水性モノマー」のアニオン性基が、カチオン性基に吸着してイオン結合し、固定化される。

（2）「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性を有する親水性モノマー」とアニオン性を有する親水性モノマー以外の親水性モノマーを加え、超音波を照射後、重合開始剤を加え、重合する工程。

40

このような手順により、「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性を有する親水性モノマー」から誘導された繰り返し構造単位と、アニオン性を有する親水性モノマー以外の親水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位とを有するポリマーで被覆されたマイクロカプセル化染料を好適に製造できる。

【0098】

また、親水性コモノマーと疎水性コモノマーとを用いる場合においては、以下の手順を好適に例示できる。

（1）カチオン性染料を主成分が脱イオン水である水性媒体に溶解し、これに「アニオ

50

ン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」を、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」がカチオン性染料のカチオン性基の総モル数に対して0.5倍～2倍モルとなるように加え、超音波を照射する工程。ここでは、アニオン性重合性界面活性剤及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」のアニオン性基が、カチオン性基に吸着してイオン結合し、固定化される。

(2) 「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」に対して共重合可能な疎水性のコモノマーを加え混合する工程。

(3) 「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」と「アニオン性基を有する親水性モノマー」以外の親水性モノマーを加え、超音波を照射後、重合開始剤を加え、重合する工程。

このような手順により、「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」から誘導された繰り返し構造単位と、疎水性のコモノマーから誘導された繰り返し構造単位と、アニオン性基を有する親水性モノマー以外の親水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位とを有するポリマーで被覆されたマイクロカプセル化染料を好適に製造できる。

【0099】

アニオン性基を有する親水性モノマー以外の親水性モノマーとしては、水酸基を有するモノマーとして、たとえば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、ポリエチレングリコール400モノアクリレート、ポリエチレングリコール400モノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、N-ヒドロキシエチルアクリレート、N-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジプロピレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等が挙げられる。また、アミド基を有するモノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸アミノエチルアミド、アクリル酸メチルアミノエチルアミド、アクリル酸メチルアミノプロピルアミド、アクリル酸エチルアミノエチルアミド、アクリル酸エチルアミノプロピルアミド、アクリル酸アミノプロピルアミド、メタクリル酸アミノエチルアミド、メタクリル酸メチルアミノエチルアミド、メタクリル酸メチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸エチルアミノエチルアミド、メタクリル酸エチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸アミノプロピルアミド、ビニルピロリドン等が挙げられる。また、エチルジエチレングリコールアクリレート、エチルジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン等を挙げる事ができる。

【0100】

記録物の定着性や耐擦過性、耐水性、耐溶剤性等の要求特性を満足するには、疎水性モノマーを好適に使用することができる。すなわち、本発明に係るマイクロカプセル化染料は、カチオン性染料を被覆するポリマーが、「アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」から誘導された繰り返し構造単位に加え、疎水性モノマーから誘導された繰り返し構造単位をさらに有していても良い。

【0101】

疎水性モノマーとしては、その構造中に疎水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、疎水性基が脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基の群から選択されたものを例示できる。脂肪族炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基等を、脂環式炭化水素基としてはシクロヘキシル基、ジシクロペンテニル基、イソボルニル基等を、芳香族炭化水素基としてはベンジル基、フェニル基、ナフチル基等を挙げる事ができる。

重合性基としては、ラジカル重合が可能な不飽和炭化水素基であって、ビニル基、アリ

10

20

30

40

50

ル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されるのが好ましい。

【0102】

疎水性モノマーの具体例としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジメチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、*p*-クロルメチルスチレン等のスチレン誘導体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、アクリル酸ラウリル、ドデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、イソアミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルジグリコールアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、プトキシエチルアクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、エチレンオキサイド変成ノニルフェノールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、メタクリル酸ラウリル、ドデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、イソミリスチルメタクリレート、イソステアリルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルジグリコールメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、エトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、プトキシエチルメタクリレート、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシジエチレングリコールメタクリレート、フェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、エチレンオキサイド変成ノニルフェノールメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等の単官能メタクリル酸エステル類；ステアリン酸とグリシジルメタクリレートの付加反応物等の脂肪酸とオキシラン構造を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとの付加反応物；炭素原子数3以上のアルキル基を含むオキシラン化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応物；アリルベンゼン、アリル-3-シクロヘキサプロポネート、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン、アリルフェノキシアセテート、アリルフェニルアセテート、アリルシクロヘキサン等のアリル化合物；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸のエステル類；N-置換マレイミド、環状オレフィンなどのラジカル重合性基を有するモノマーが挙げられる。

【0103】

疎水性モノマーは、上記の要求特性を満足させるものが適宜、選択され、その添加量は任意に決定される。

【0104】

また、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料は、カチオン性染料(の集合体)を被覆するポリマーが架橋構造を有してもよい。具体的には、カチオン性染料が、「アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「

10

20

30

40

50

アニオン性基を有する親水性モノマー」から誘導された繰り返し構造単位と、疎水性の共重合性モノマーと架橋性モノマーから誘導された繰り返し構造単位とを有するポリマーによって被覆されることにより、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料とされる。

このようなマイクロカプセル化染料は、本発明の第三実施形態に係るマイクロカプセル化染料の製造方法に得ることができる。

【0105】

すなわち、本発明の第三実施形態に係るマイクロカプセル化染料の製造方法は、

(A) カチオン性染料を溶解した水性媒体に、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」を、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」が前記カチオン性染料のカチオン性基の総モル数に対して0.5倍～2倍モルとなるように加え、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」を前記カチオン性染料に固定化する工程と、

(B2) 「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」に対して共重合可能な疎水性モノマーと架橋性モノマーとを前記水性媒体に添加して混合する工程、

(C) 前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は前記「アニオン性基を有する親水性モノマー」を前記水性媒体に添加、混合し、重合開始剤を加えて乳化重合する工程とを有する。

【0106】

より具体的には、以下の手順を好適に例示できる。

(1) カチオン性染料を主成分が脱イオン水である水性媒体に溶解し、これに「アニオン性重合性界面活性剤」を、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」がカチオン性染料のカチオン性基の総モル数に対して0.5倍～2倍モルとなるように加え、超音波を照射する工程。ここでは、アニオン性重合性界面活性剤及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」のアニオン性基が、カチオン性基に吸着してイオン結合し、固定化される。

(2) 「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」に対して共重合可能な疎水性のコモノマーと架橋性モノマーを均一に混合して加え、混合する工程。

(3) 「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」を加え、超音波を照射後、重合開始剤を加え、重合する工程。

このような手順により、架橋構造を有するポリマーで被覆されたマイクロカプセル化染料を好適に製造できる。

【0107】

本発明において使用できる架橋性モノマーとしては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物を有するもので、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、ビス(アクリロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス(アクリロキシネオペンチルグリコール)アジペート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,4

- ブタンジオールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラプロモピスフェノールAジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン、2,2-ビス〔4-(メタクリロキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシジエトキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシポリエトキシ)フェニル〕プロパン、テトラプロモピスフェノールAジメタクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリグリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等が挙げられる。

10

20

【0108】

架橋構造を有するポリマーで被覆されたマイクロカプセル化染料は、各種の水溶性有機溶媒と水とからなる水性媒体中において長期の保存安定性に優れ、本発明で使用されるグリコールエーテル類および1,2-アルキレングリコールからなる群から選択された化合物やアセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤から選択された化合物を含む水性媒体中において、長期間にわたり良好な保存安定性を有する。その理由は明確ではないが、その一つの理由として、ポリマーが架橋構造を有することから耐溶剤性が向上することに起因するものと考えられる。

30

前記架橋性モノマーの添加量は、前記疎水性モノマーに対して0.0001倍モル~0.05倍モルの範囲が好ましく、より好ましくは0.001倍モル~0.01倍モルの範囲である。0.05倍モルを超すと定着性の低下や耐擦性の低下、場合によっては粒子径の増大等が起こるため好ましくない。前記架橋性モノマーの添加量は上記の範囲内で耐溶剤性と定着性及び耐擦性を考慮して適宜決定することが好ましい。

【0109】

本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料は、カチオン性染料(の集合体)を被覆するポリマーが紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部位を有することも可能である。

40

具体的には、カチオン性染料が、「アニオン性基と疎水性基と重合性基とを有するアニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」から誘導された繰り返し構造単位と、疎水性の共重合性モノマーと紫外線吸収活性を有する部位を持つモノマー及び/又は光安定化活性を有する部位を持つモノマーから誘導された繰り返し構造単位とを有するポリマーによって被覆されることにより、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料とされる。紫外線吸収活性を有する部位を持つモノマー及び/又は光安定化活性を有する部位を持つモノマーは、前記した第二実施形態の工程(B1)、第三実施形態の工程(B2)にて水性媒体中に添加して混合するのが好ましく、カチオン性染料を脱イオン水が主成分である水性媒体に溶解し、これに「アニオン性重合性界面活

50

性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」を加えて混合し超音波を照射した後、疎水性の共重合性モノマーと紫外線吸収活性を有する部位を持つモノマー及び/又は光安定化活性を有する部位を持つモノマーを加え混合してから、超音波を照射し乳化後、重合開始剤を加えて重合反応することにより好適に作製できる。

【0110】

より具体的には、以下の手順を好適に例示できる。

(1) カチオン性染料を主成分が脱イオン水である水性媒体に溶解し、これに「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」を、前記「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」がカチオン性染料のカチオン性基の総モル数に対して0.5倍～2倍モルとなるように加え、超音波を照射する工程。ここでは、アニオン性重合性界面活性剤及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」のアニオン性基が、カチオン性基に吸着してイオン結合し、固定化される。

10

(2) 「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」に対して共重合可能な疎水性のコモノマーと紫外線吸収活性を有する部位を持つモノマー及び/又は光安定化活性を有する部位を持つモノマーを均一に混合して加え、混合する工程。

(3) 「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」を加え、超音波を照射後、重合開始剤を加え、重合する工程。

このような手順により、紫外線吸収活性及び/又は光安定化活性を有する部位有するポリマーで被覆されたマイクロカプセル化染料を好適に製造できる。

20

【0111】

本発明において使用できる紫外線吸収活性を有する部位を持つモノマーおよび光安定化活性を有する部位を持つモノマーとしては、紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部位と、エチレン性不飽和結合とを有するモノマーが挙げられる。このようなモノマーの具体例としては、エチレン性不飽和結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、エチレン性不飽和結合を有するベンゾフェノン系紫外線吸収剤、エチレン性不飽和結合を有するサリチレート系紫外線吸収剤、エチレン性不飽和結合を有するシアノアクリレート系紫外線吸収剤、エチレン性不飽和結合を有するヒンダードフェノール系紫外線吸収剤、またはエチレン性不飽和結合を有するヒンダードアミン系光安定化剤が挙げられる。これらモノマーのエチレン性不飽和結合は、メタクロイル基、アクロイル基、ビニル基、アリル基である。紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位を有するモノマーとして、市販されているものを利用することも可能である。例えば、ベンゾトリアゾール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーとして、2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルアクリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(商品名R U V A - 93:大塚化学株式会社製)が挙げられる。また、ヒンダードアミン骨格を有する光安定化部位を有するモノマーとして、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート(商品名アデカスタブL A - 82:旭電化工業株式会社製,商品名F A N C R Y L F A - 711MM:日立化成工業株式会社製)、F A N C R Y L F A - 712HM

30

40

【0112】

紫外線吸収活性および/または光安定化活性を有する部位を有するポリマーで被覆されたマイクロカプセル化染料は、耐光性に優れたものとなる。紫外線吸収活性を有する部位を持つモノマーおよび光安定化活性を有する部位を持つモノマーはそれぞれ単独で使用することもできるが、併用することによってその効果を飛躍的に向上させることができる。

前記紫外線吸収活性を有する部位を持つモノマー及び/又は光安定化活性を有する部位を持つモノマーの添加量は、前記疎水性モノマーに対して0.01倍モル～1倍モルの範囲が好ましい。

【0113】

アニオン性重合界面活性剤及び/又はアニオン性基を有する親水性モノマーとの共重合

50

、または、これらに加えて疎水性モノマーとの共重合は、重合開始剤の添加によって開始されるのが好ましく、このような重合開始剤としては、水溶性の重合開始剤が好ましく、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、2,2-アゾビス-(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、または4,4-アゾビス-(4-シアノ吉草酸)などが挙げられる。

【0114】

また、本発明の重合反応では連鎖移動剤を用いることもできる。例えば、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；ペンタフェニルエタンなどの炭化水素類；及びアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノーレン、 α -テルピネン、 β -テルピネン、ジペンテン、 α -メチルスチレンダイマー(2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが50重量部以上のものが好ましい)、さらに9,10-ジヒドロアントラセン、1,4-ジヒドロナフタレン、インデン、1,4-シクロヘキサジエン等の不飽和環状炭化水素化合物；キサンテン、2,5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環状化合物等が挙げられる。これらは、単独でも2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0115】

そして、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料の製造は、カチオン性染料と「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」(これらの他に、疎水性モノマーを加えることもできる。)と水性媒体とを混合し、超音波を所定時間照射した後、必要に応じて水性媒体を加えて再び超音波を所定時間照射して混合、乳化し、超音波照射と攪拌を行いながら、所定の温度(重合開始剤の活性化する温度)まで昇温し、重合開始剤を加えて重合開始剤を活性化させて乳化重合することによって好適に実施することができる。

【0116】

反応は、超音波発生器、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、窒素導入管及び温度調節器を備えて反応容器を使用するのが好ましい。

重合開始剤の添加は、水溶性重合開始剤を純水に溶解した水溶液を滴下することにより好適に実施できる。

重合開始剤の活性化は、所定の重合温度まで昇温することにより好適に実施できる。重合終了後に、pH7.0~9.0の範囲に調整し、濾過を行なうことが好ましい。ここで、水性媒体は、前述したように、水を主成分とする溶媒のことであり、水の他に、任意成分として、例えば、グリセリン類やグリコール類のような水溶性溶媒等を含んでもよい。また、重合温度は、60~90の範囲とされるのが好ましい。

【0117】

以上のようにして得られる本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料は、染料の集合体がポリマー層で完全に被覆される(欠陥部分がない)とともに、ポリマー層の親水性基が水性媒体に向かって規則正しく配向するものと考えられるので(図2及び図4参照)、水性媒体に対して高い分散安定性を有するとともに、高着色性、高発色性、高定着性、耐水性を実現するものである。

【0118】

以上に本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料について説明したが、これらのマイクロカプセル化染料の粒子径は、好ましくは400nm以下、更に好ましくは300nm以下、特に好ましくは50~200nmである(本明細書において平均粒径の記述は、レーザ光散乱法の計測値によって述べている。)

【0119】

[水性分散液]

本発明の実施形態に係る水性分散液は、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料を含むものであり、このような水性分散液としては、前記本発明の実施形態における乳重合後の液を好適に例示できる。この水性分散液に、さらにインクジェット記録用インクとするための他の配合成分を常法によって添加することにより、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを製造できる。

【 0 1 2 0 】

[インクジェット記録用インク]

本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、前記したように、水性分散液を含んでいる。

10

また、本発明の他の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料と水とを少なくとも含んでいる。マイクロカプセル化染料の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、1重量%～20重量%が好ましく、より好ましくは、3重量%～15重量%である。特に高い印刷濃度と高発色性を得るには、5重量%～15重量%が好ましい。

【 0 1 2 1 】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクの溶媒は、水及び水溶性有機溶媒を基本溶媒として含むのが好ましく、また必要に応じて任意の他の成分を含むことができる。

【 0 1 2 2 】

20

水溶性有機溶媒としては、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、又はイソプロパノールなどの炭素数1～4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-i s o -プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-i s o -プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-i s o -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-i s o -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、又はジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、あるいは、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルピタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、又はスルホランなどを挙げることができる。

30

【 0 1 2 3 】

40

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、水溶性有機溶媒として、インクジェット記録用インクの保水性と湿潤性をもたらず目的で、高沸点水溶性有機溶媒からなる湿潤剤を含有するのが好ましい。このような高沸点水溶性有機溶媒としては、沸点が180 以上の高沸点水溶性有機溶媒を例示できる。

【 0 1 2 4 】

沸点が180 以上の水溶性有機溶媒の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタジオール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール、ジプロピレングリコールモノエチルエーテ

50

ル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールを挙げることができる。沸点が200以上である有機溶媒が好ましい。これらは単独又は2種以上の混合物として使用することができる。これにより、開放状態(室温で空気に触れている状態)で放置しても流動性と再分散性とを長時間で維持するインクジェット記録用インクを提供することができる。更に、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じ難くなり、高い吐出安定性が得られる。

10

【0125】

これらの水溶性有機溶媒の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、好ましくは10~50重量%程度であり、より好ましくは10~30重量%である。

【0126】

さらに、水溶性有機溶媒としては、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、 γ -カプロラクタム、ジメチルスルホキシド、スルホラン、モルホリン、N-エチルモルホリン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の極性溶媒を挙げることができ、これらから一種以上選択して用いてもよい。これら極性溶媒の添加は分散性に効果があり、インクの吐出安定性を良好とすることができる。

20

これらの極性溶媒の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、好ましくは0.1重量%~20重量%であり、より好ましくは1重量%~10重量%である。

【0127】

本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、水性媒体の記録媒体に対する浸透を促進する目的で、浸透剤を含有するのが好ましい。水性媒体が記録媒体に対して素早く浸透することによって、画像の滲みが少ない記録物を確実に得ることができる。このような浸透剤としては、多価アルコールのアルキルエーテル(グリコールエーテル類ともいう)、1,2-アルキルジオールが好ましく用いられる。具体的には、多価アルコールのアルキルエーテルとしては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等が挙げられる。1,2-アルキルジオールとしては、具体的には、例えば1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオールが挙げられる。これらの他に、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール等の直鎖炭化水素のジオール類からも適宜選択されても良い。

30

40

【0128】

50

特に、本発明の実施形態においては、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオールが好ましい。これらの浸透剤の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、総量で、好ましくは1~20重量%、さらに好ましくは1~10重量%である。浸透剤の含有量が1重量%より少ないと浸透性に効果がなく、20重量%を超えると画像の滲みによる印字品質の低下や粘度が高くなる等の不具合が生じるため好ましくない。また、特に、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール等の1,2-アルキルジオールを用いることによって、印字後の乾燥性と滲みが格段に改善される。

【0129】

特に、本発明の実施形態において、グリセリンを含むことによって、インクの日詰まり信頼性と保存安定性を十分に確保することができる。

さらに、多価アルコールのアルキルエーテル及び1,2-アルキルジオールからなる群から選択された1種以上の化合物を含むことによって、記録媒体へのインク溶媒成分の浸透性を高めることができるため、本発明の実施形態のマイクロカプセル化染料と相俟って、普通紙や再生紙等への印刷においても画像の滲みが激減して印字品質を格段に向上させることができる。

【0130】

また、前掲したグリコールエーテル類を使用する場合には、特に、グリコールエーテル類と後述する界面活性剤としてのアセチレングリコール化合物とを併用するのが好ましい。

【0131】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、界面活性剤、特にアニオン性界面活性剤および/またはノニオン性界面活性剤を含んでなることが好ましい。アニオン性界面活性剤の具体例としては、アルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸、アシルメチルタウリン酸、ジアルキルスルホ琥珀酸等のスルホン酸型、アルキル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化オレフィン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩；脂肪酸塩、アルキルザルコシン塩などのカルボン酸型、；アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩、モノグリセライトリン酸エステル塩などのリン酸型エステル型、；等が挙げられる。また、ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミドなどのエチレンオキシド付加型；グリセリンアルキルエステル、ソルピタンアルキルエステル、シュガーアルキルエステルなどのポリオールエステル型；多価アルコールアルキルエーテルなどのポリエーテル型；アルカノールアミン脂肪酸アミドなどのアルカノールアミド型；が挙げられる。

【0132】

より具体的には、アニオン性界面活性剤としてはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩などが挙げられ、ノニオン性界面活性剤の具体例としてはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルピタンラウレート、ソルピタンモノステアレート、ソルピタンモノオレエート、ソルピタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系等を挙げるることができる。

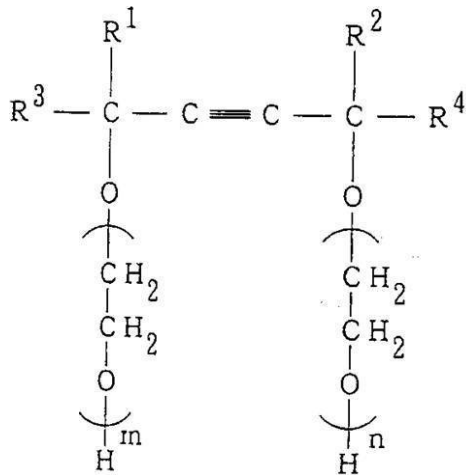
【0133】

特に、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、界面活性剤として、アセチレングリコール系界面活性剤および/またはアセチレンアルコール系界面活性剤を含んでなることが望ましい。これにより、インクを構成する水性媒体の記録媒体への浸透性を高くでき、種々の記録媒体において滲みの少ない印刷が期待できる。

本発明において用いられるアセチレングリコール化合物の好ましい具体例としては、下記の式(6)で表される化合物が挙げられる。

【0134】

【化11】



10

20

【0135】

上記式(6)において、m及びnは、それぞれ0 ≤ m+n ≤ 50を満たす数である。また、R¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ独立してアルキル基(好ましくは炭素数6以下のアルキル基)である。

上記式(6)で表される化合物の中でも、特に好ましくは、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールなどが挙げられる。上記式(6)で表される化合物は、アセチレングリコール系界面活性剤として市販されている市販品を利用することも可能であり、その具体例としては、サーフィノール104、82、465、485またはTG(いずれもAir Products and Chemicals, Inc.より入手可能)、オルフィンSTG、オルフィンE1010(以上、日信化学社製商品名)が挙げられる。

30

【0136】

アセチレンアルコール系界面活性剤としては、サーフィノール61(Air Products and Chemicals, Inc.より入手可能)等が挙げられる。

【0137】

これらの界面活性剤の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、好ましくは0.01~10重量%の範囲であり、より好ましくは0.1~5重量%である。

40

【0138】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、pH調整剤を含有することもでき、好ましくは、pHを7~9の範囲、より好ましくは、7.5~8.5の範囲に設定される。

pH調整剤としては、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸リチウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、四ホウ

50

酸ナトリウム、フタル酸水素カリウム、酒石酸水素カリウムなどのカリウム金属類、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン塩酸塩、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、モルホリン、プロパノールアミンなどのアミン類などが好ましい。

中でも、水酸化アルカリ化合物あるいはアミンアルコールを添加すると、インク中でもマイクロカプセル化染料の分散安定性を向上できる。

水酸化アルカリ化合物の添加量は、インク全量に対して、好ましくは0.01重量%~5重量%、より好ましくは0.05~3重量%である。

アミンアルコールの添加量は、インク全量に対して、好ましくは0.1重量%~10重量%、より好ましくは0.5~5重量%である。

【0139】

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、防カビ剤、防腐、防錆の目的で、安息香酸、ジクロロフェン、ヘキサクロロフェン、ソルビン酸、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ベンチアゾリン-3-オン〔製品名：プロキセルXL(アビシア製)〕、3,4-イソチアゾリン-3-オン、4,4-ジメチルオキサゾリジン等を含むことができる。また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、記録ヘッドのノズルが乾燥するのを防止する目的で、尿素、チオ尿素、及び/又はエチレン尿素等を含むことができる。

【0140】

特に好ましい本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、

- (1) 本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料
 - (2) ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、及び/又は炭素数4~10の1,2-アルキルジオールからなる群から選択される1種以上の化合物(浸透剤)
 - (3) グリセリン
 - (4) 水(脱イオン水)
- を少なくとも含む。

このようなインクジェット記録用インクは、特に、分散安定性及び吐出安定性に優れ、更に、長期にわたって、ノズルの目詰まりもなく、安定した印字が可能である。また、普通紙や再生紙及びコート紙等の記録媒体において、印字後の乾燥性が良好で、滲みがなく、高い印刷濃度を有し、発色性に優れた高品位の画像を得ることができる。

【0141】

一般に、油性染料や分散染料等をモノマーに溶解して乳化重合や分散重合等によって得た着色ポリマー粒子や予め乳化重合や分散重合等によって得られたポリマー粒子を油性染料や分散染料等で染色して得た着色ポリマー粒子は、インクジェット記録用インクに通常添加される水溶性溶媒や界面活性剤によって着色ポリマー粒子から色素が脱離しやすい傾向にある。これに対して、本発明の実施形態においては、前記したように、カチオン性染料のカチオン性基と「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」のアニオン性基とがイオニックに結合(イオン結合)して集合体を形成し、さらに「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」の重合性基が重合反応して、芯(コア)の前記カチオン性染料の集合体と外郭(シェル)層のポリマー層とが強固に結合されることからカチオン性染料由来の色素がインクジェット記録用インクに通常添加される水溶性溶媒や界面活性剤で脱離することはない。

【0142】

更に詳しくは、油性染料や分散染料等をモノマーに溶解して乳化重合や分散重合等によって得た着色ポリマー粒子や予め乳化重合や分散重合等によって得られたポリマー粒子を油性染料や分散染料等で染色して得た着色ポリマー粒子を用いて、前記のアセチレン

グリコール系界面活性剤及び/又はアセチレングリコール系界面活性剤と、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、又は1, 2-アルキルジオール等の浸透剤で浸透性を向上したインクでは、油性染料や分散染料等の色素が着色ポリマー粒子から容易に脱離して、印刷物の印字品質、印字濃度、耐水性、耐光性の低下をもたらす。

【0143】

これに対して、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料を用いたインクジェット記録用インクでは、こうした現象が全く認められず、上記の浸透剤によって色素の脱離が起こらないため、良好な印刷物の印字品質、印字濃度、耐水性、耐光性をもたらすことができる。特に、普通紙や再生紙上で滲みの発生がなく十分な印刷濃度と耐水性や耐光性を得ることができる。また、インクジェット記録用の専用メディアに対しても良好な耐水性、耐光性を得ることができる。

10

非特許文献1に記載されているように着色ポリマー粒子の分散性を向上するために高分子タイプの界面活性剤が用いられる場合があるが、この高分子タイプの界面活性剤の一部は分散媒中に溶解しており、係る着色ポリマー粒子をインクジェット記録用インクに使用するとこのインク中に遊離している高分子タイプの界面活性剤の影響でインク組成物の粘度が高くなる傾向にあるため、着色ポリマー粒子の含有量が制限されることが多い。

【0144】

そのため、特に普通紙や再生紙において十分な印刷濃度を得ることができず、良好な発色性を得られないことが多い。これに対して、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料を用いたインク組成物では、前記したようにカチオン性染料のカチオン性基と「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」のアニオン性基とがイオンの結合（イオン結合）して集合体を形成し、さらに「アニオン性重合性界面活性剤」及び/又は「アニオン性基を有する親水性モノマー」の重合性基が重合反応して、芯（コア）の前記カチオン性染料の集合体と外郭（シェル）層のポリマー層とが強固に結合されることから、ポリマーのみが脱離していくことは無く、したがって、インク組成物の粘度増加が起きないのでインク組成物の低粘度化が容易で、マイクロカプセル化染料をより多く含有させることができる。これによって、普通紙や再生紙上での十分な印刷濃度を得ることができる。

20

30

【0145】

前記した特に好ましい本発明の実施形態において、前記のアセチレングリコール系界面活性剤及び/又はアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量はインクの全重量に対して、好ましくは0.01~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0146】

前記した特に好ましい本発明の実施形態において、前記の浸透剤としてのジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの添加量はインク組成物の全重量に対して、好ましくは10重量%以下、より好ましくは0.1~5重量%である。ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを添加すると、浸透性の向上に顕著な効果を示す。また、ジエチレングリコールモノブチルエーテル及び/又はトリエチレングリコールモノブチルエーテルの添加は、アセチレングリコール系の界面活性剤の溶解性を向上させることと印字品質の向上に役立つ。

40

【0147】

前記した特に好ましい本発明の実施形態において、前記の浸透剤としての炭素数4~10の1, 2-アルキルジオールの添加量はインク組成物の全重量に対して、好ましくは10重量%以下である。炭素数が3以下の1, 2-アルキルジオールでは十分な浸透性が得られず、炭素数が15を超えると水に溶解しにくくなるので好ましくない。1, 2-アルキルジオールとしては、具体的には1, 2-ペンタンジオール又は1, 2-ヘキサンジオールを用いるのが好ましく、それらを単独で又は両者を一緒に用いることができる。1,

50

2 - ペンタジオールは、0.1 ~ 10 重量%の範囲で添加するのが好ましい。1, 2 - ヘキサジオールは、0.1 ~ 10 重量%の範囲で添加するのが好ましい。

【0148】

また、特に、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、目詰まりが発生しにくい特性（目詰まり信頼性）の向上のために、固体湿潤剤をインクの全重量に対して0.1 ~ 20 重量%、好ましくは1 ~ 10 重量%で含有するのが好ましい。

本明細書において、固体湿潤剤とは、保水機能を有する常温（25℃）で固体の水溶性物質を言う。好ましい固体湿潤剤は、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩、トリメチロールプロパン、1, 2, 6 - ヘキサントリオールである。糖の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 β -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n = 2 \sim 5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖など）があげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビトール、キシリトールなどが挙げられる。ヒアルロン酸塩は、ヒアルロン酸ナトリウム1%水溶液（分子量350000）として市販されているものを使用することができる。これらの固体湿潤剤は単独あるいは2種以上を混合して使用する。特に好ましい固体湿潤剤は、トリメチロールプロパン、1, 2, 6 - ヘキサントリオールである。

【0149】

固体湿潤剤を使用することによって、その保水機能によって水分の蒸発を抑えることができるため、インクの流路やノズル周辺での粘度の上昇がなく、また皮膜も形成されにくいため、目詰りが起こり難くなる。また、上記の固体湿潤剤は化学的に安定であるため、インク中で分解することもなく、長期にわたって性能を維持することができる。また、上記の固体湿潤剤を添加してもインクがノズルプレートを濡らすことはなく、安定した吐出を得ることができる。特に、トリメチロールプロパン、1, 2, 6 - ヘキサントリオールを使用した場合に優れる。

【0150】

本発明においては、上記の固体湿潤剤の含有量は、単独で使用する場合には、インクジェット記録用インク組成物の全重量に対して0.1 ~ 20 重量%が好ましく、より好ましくは1 ~ 10 重量%であり、二種以上混合して使用する場合には、インクジェット記録用インクの全重量に対して、二種以上の総量が0.1 ~ 20 重量%であるのが好ましく、より好ましくは1 ~ 10 重量%である。二種以上混合して使用する場合は好ましい組み合わせは、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩のグループとトリメチロールプロパン、1, 2, 6 - ヘキサントリオールのグループとの組み合わせである。この組み合わせは、添加によるインクの粘度の上昇を抑えることが可能なため好ましい。固体湿潤剤の含有量が0.1 重量%未満では目詰まり性の改善に十分な効果が得られず、また20 重量%を越えると粘度が上昇し安定な吐出が得られにくくなるという弊害が起こりやすい。

【0151】

以上、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを説明したが、着色剤として含有される本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化染料は、表面のアニオン性基が水性媒体側に向かって規則正しく密に配向しているものと考えられるので、効果的な静電的な反発力が生じているものと考えられることから、従来の着色ポリマー粒子と比較して吐出安定性にも優れ、より分散性（高分散性）および分散安定性に優れ、さらに、着色剤の含有濃度が向上したインクジェット記録用インクを作製することができる。

【0152】

インクジェット記録は、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを公知のインクジェットプリンタに搭載し、普通紙やインクジェット用記録媒体等の記録媒体に印刷することにより、好適に行われ、これにより、記録ヘッドからのインクの吐出安定性を優れたものにできるとともに、画像の堅牢性、耐擦性および発色性に優れ、画像の印字濃度が高く、画像が滲みにくい記録物を得ることができる。また、記録媒体として普通紙を使用しても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物が得られる。

【実施例】

【0153】

以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0154】

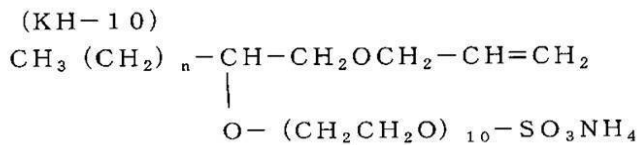
<実施例>

[マイクロカプセル化染料“CDMP1”の製造]

塩基性染料Rhodamine 6GCP(C.I.ベシックレッド1)2gをイオン交換水50gに溶解した染料水溶液に、アニオン性重合性界面活性剤としてアクアロンKH-10を4g添加し、混合攪拌した後に超音波洗浄器を用いて45kHzで30分間超音波を照射した。次いで、均一に混合したベンジルメタクリレート2.4gとドデシルメタクリレート1.6gを添加混合後、さらに、イオン交換水50gに溶解した4gのアニオン性重合性界面活性剤アクアロンKH-10を添加し混合攪拌した後に、超音波洗浄器を用いて45kHzで30分間超音波を照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水10gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.15gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を10分間かけて滴下し、窒素を導入しながら、80℃で3時間重合した。さらに、イオン交換水10gに過硫酸カリウム0.15gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を10分間かけて滴下し、窒素を導入しながら、80℃で1時間重合後、温度を室温まで下げて反応を停止した。重合終了後、限外濾過装置で未反応物を取り除き、2mol/l水酸化カリウム水溶液でpH9に調製した。得られた分散液を孔径1μmのメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化染料“CDMP1”の分散液を得た。リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約80nmであった。また、セイコー電子(株)製熱走査型熱量計(示差走査熱量計: DSC)DSC200を用いて室温にて乾燥させた上記のマイクロカプセル化染料のガラス転移温度を測定したところ、5℃であった。

【0155】

【化12】



【0156】

<比較例>

[着色ポリマー粒子の分散液Aの製造(従来例4に相当)]

酸性染料(C.I.アシッドレッド1)を0.5mmolとカチオン性重合性界面活性剤2-(メタクリロイルオキシ)エチルジメチルラウリルアンモニウムブロマイドを1mmolと高分子タイプのノニオン性界面活性剤プルロニックF-88(旭電化製)0.112gとイオン交換水20mlを攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を70℃に昇温した後、5mlのイオン交換水に溶解した4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)の0.1

10

20

30

40

50

mmolを滴下し、窒素を導入しながら、70 で24時間重合した。得られた生成物を孔径1 μmのメンブレンフィルターでろ過し粗大粒子を除去して目的の着色ポリマー粒子の分散液Aを得た。

【0157】

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で着色ポリマー粒子の数平均粒子径を測定したところ、約170nmであった。

【0158】

[着色ポリマー粒子の分散液Bの製造]

酸性染料(C.I.アシッドレッド26)2gをイオン交換水50gに溶解した染料水溶液に、カチオン性重合性界面活性剤として2-(メタクリロイルオキシ)エチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドを2.4g添加し、混合攪拌した後に超音波洗浄器を用いて45kHzで30分間超音波を照射した。次いで、ノニオン性重合性界面活性剤アデカリアソープNE-10を6.57gとイオン交換水50gを添加し、混合攪拌した後に超音波洗浄器を用いて45kHzで30分間超音波を照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80 に昇温した後、イオン交換水10gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.09gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を10分間かけて滴下し、窒素を導入しながら、80 で3時間重合した。さらに、イオン交換水10gに過硫酸カリウム0.09gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を10分間かけて滴下し、窒素を導入しながら、80 で1時間重合した。温度を室温まで下げて反応を停止した。重合終了後、5倍量のエチルアルコールを添加して重合生成物を沈殿させ、さらに遠心分離機で重合生成物を沈降させて上澄み液を取り除いた後に、イオン交換水40gを加えて超音波洗浄器を用いて45kHzで30分間超音波を照射して再度分散した。これをエバポレータで残存エチルアルコールを除去した後に、2mol/l水酸化カリウム水溶液でpH9に調製し、再び超音波洗浄器を用いて45kHzで30分間超音波を照射して分散した。得られた分散液を孔径1 μmのメンブレンフィルターでろ過し粗大粒子を除去して目的の着色ポリマー粒子の分散液Bを得た。

【0159】

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で着色ポリマー粒子の数平均粒子径を測定したところ、約140nmであった。

【0160】

[着色ポリマー粒子の分散液Dの製造(従来例3に相当)]

ドデシル硫酸ナトリウム2g、脱イオン水198g、及び、n-ブトキシメチルアクリルアミド5gをフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら、液温を50 に上げた。次に、V-70(和光純薬工業社製、油性アゾ系重合開始剤)0.5gを含むエタノール溶液5重量部をフラスコ内に注入し、すぐに、n-ブトキシメチルアクリルアミド45g、メタクリル酸メチル50g、ファンクリルFA-731A(日立化成工業社製 トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸のアクリル酸エステル、三官能モノマー)5g、オラゾールレッドG(チバ スペシャルティエー ケミカルズ社製、赤色アゾ染料の金属錯体:油性染料)30g、V-65(和光純薬工業社製、油性アゾ系重合開始剤)を2gをイオン交換水100gにノイゲンEA170(第一工業製薬社製、ノニオン系界面活性剤)6gを用いて分散した水分散物を2時間かけて滴下した。その後、同温度で3時間攪拌した後、室温まで冷却し、着色ポリマー粒子の分散液Dを得た。これを孔径1 μmのフィルターでろ過して、リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150を用いて着色ポリマー粒子の数平均粒子径を測定したところ、約145nmであった。

【0161】

[着色ポリマー粒子の分散液Eの製造(従来例2に相当)]

10

20

30

40

50

スチレン 19 g、フタロニアニン系油溶性染料ソルベントブルー（チバスペシャルティケミカルズ社製「ORASOL BLUE GL」）1 gを、室温で攪拌混合して青色均一溶液となし、該溶液を、脱塩水 78.47 g に反応性アニオン性界面活性剤ピス（ポリオキシエチレン 多環フェニルエーテル）メタクリレート硫酸エステル（日本乳化剤社製「Antox-MS-60」）1.78 g と炭酸水素ナトリウム 0.0179 g とを溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、更に 10 分間攪拌して得た青色分散液を、超音波分散機（SMT 社製「ULTRASONIC HOMOGENIZER UH-600」）にて 30 分間処理することにより、青色の、着色剤含有単量体エマルションを作製した。得られたエマルションの単量体液滴の粒子径をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150 で測定したところ、体積平均粒子径で約 70 nm であった。得られた単量体粒子エマルションを、攪拌器、冷却器、及び温度計を取り付けた内容積 100 ml の反応容器に移し、窒素気流下、80 に昇温した後、過硫酸カリウム 0.0261 g を少量の脱塩水に溶解させた水溶液を添加して重合を開始し、2 時間経過後に重合を終了させ、スチレン-乳化剤共重合体粒子中に着色剤を含有した着色ポリマー粒子の分散液 E を得た。得られた着色ポリマー粒子の粒子径は体積平均粒子径で約 70 nm であった。

10

【0162】

〔着色ポリマー粒子の分散液 F の製造（従来例 1 に相当）〕

温度計、攪拌機、還流冷却器および窒素導入管を備えた反応容器中に、アクリル酸ブチル 37 g と 2-（メタクリロイルオキシ）エチルトリメチルアンモニウムクロライド 14 g を入れ、イオン交換水を加えて 190 g とした。攪拌しながら、反応容器内を窒素置換した後、80 まで加熱し、その温度を保持しながら、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド]（VA-086；和光純薬工業株式会社製）2% 水溶液 60 g を添加し、3 時間重合を行い、乳白色のラテックスを得た。得られたポリマー微粒子の粒径をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150）を用いて測定したところ、約 160 nm であった。このラテックスの限外ろ過を行い、水溶性ホモポリマーを除去した。得られたラテックス 250 g（固形物濃度 20 重量%）に対して、分子内にアニオン性基を二つ有するダイレクトイエロー 144 の 5% 水溶液 200 g を加え、着色ポリマー粒子の分散液 F を得た。

20

30

【0163】

「インクジェット記録用インクの作製」

<実施例 1>

表 1 に示す組成に基づいて、実施例 1 のインクジェット記録用インクを調製した。

【0164】

【表 1】

表1

		実施例1
マイクロカプセル化染料	CDMP1	8
湿潤剤	グリセリン	15
浸透剤	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	3
固体湿潤剤	トリメチロールプロパン	5
界面活性剤	オルフィンE1010	0.5
pH調整剤	水酸化カリウム	0.1
防腐剤	プロキセルXL-2	0.05
水	イオン交換水	残量

40

添加量は何れも重量%で示す。

マイクロカプセル化染料は、固形分濃度で示す。

【0165】

50

< 比較例 1 ~ 9 >

表 2 に示す組成に基づいて、比較例 1 ~ 9 のインクジェット記録用インクを調製した。

【 0 1 6 6 】

【 表 2 】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
着色ポリマー粒子の分散液	8	8	10	5	13.3		8	8	8
染料					6				
水溶性高分子			0.5						
湿潤剤	15	15	25	2	10	15	15	15	15
浸透剤	3				3		3	3	3
固体湿潤剤	5	5					5	5	5
界面活性剤	1	1			1		1	1	1
pH調整剤	0.9	0.1			0.1		0.1	0.1	0.1
防腐剤	0.05	0.05			0.05		0.05	0.05	0.05
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

添加量はどれも重量%で示す。
着色ポリマー粒子の分散液は、固形分濃度で示す。

【 0 1 6 7 】

実施例 1 , 比較例 1 ~ 9 のインクジェット記録用インク、並びに、これらのインクを用いて印刷した記録物の評価を、下記に示す方法により行った。

【 0 1 6 8 】

評価 1 : 印字品質

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これ

10

20

30

40

50

をインクジェットプリンタPM-720C(セイコーエプソン株式会社製)に装填して、以下の普通紙各紙(再生紙を一部含む。)にアルファベットの大文字と小文字の各24文字を印刷し、目視での観察を行い、以下の基準で評価した。

AA:全紙に滲みの発生が無い。

A:2~3紙に僅かに滲みの発生が観察されるのみである。

B:全紙で僅かに滲みの発生が観察される。

C:全紙で滲みの発生が多い。

評価に用いた印刷用紙は、Conqueror紙、Favorit紙、Modo紙、Rapid Copy紙、EPSON EPP紙、Xerox P紙、Xerox 4024紙、Xerox 10紙、Neenha Bond紙、Ricopy 6200紙、やまゆり(再生紙)、Xerox R(再生紙)の12紙である。

10

【0169】

評価2:印刷濃度

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C(セイコーエプソン株式会社製)に装填して、普通紙のXerox P紙(ゼロックス社製)に、ベタ印刷を行い、このベタ印刷部分の濃度を分光光度計(グレッタグマクベス社製、GRETAG SPM-50)で測定し、得られた結果を下記に示す基準により評価した。

AA:OD値:1.2以上

A:OD値:1.1以上1.2未満

B:OD値:1.0以上1.1未満

C:OD値:0.9以上1.0未満

D:OD値:0.9未満

20

【0170】

評価3:耐水性

評価2の印字濃度試験で得られた印刷物の印字部分に1mlのイオン交換水を滴下し、20分後の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A:全紙に変化が無い。

B:印字部分から僅かに色材が流れ出しているが、文字の認識は可能である。

C:印字部分から色材が流れ出して印字した文字の輪郭が不鮮明のため文字の認識が困難である。

30

【0171】

評価4:耐擦性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C(セイコーエプソン株式会社製)に装填して、セイコーエプソン製スーパーファイン専用光沢フィルムに10mm×10mmの領域に100% dutyでベタ印刷し、25℃の温度で1時間放置した後に、上記の印刷領域をゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN2(商標)を用いて、500g荷重で速度10mm/秒で擦り、汚れの発生の有無を観察した。その結果を以下の基準で評価した。

40

A:2回擦っても全く汚れが生じない。

B:1回の擦りでは汚れが生じないが、2回目の擦りで汚れが発生する。

C:1回の擦りで汚れが発生する。

【0172】

評価5:分散性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクを20℃でローリングボール式粘度計AMVnで内径0.9mmのキャピラリーと直径0.794mm、密度7.850g/cm³の鋼球を用いて、傾斜角度が70°、60°、50°、40°、30°のときの粘度を測定し、横軸をsinθとし、縦軸を粘度としてプロットして得たsinθ-粘度曲線における勾配を求めた。以下の基準でインクの分散性を評価した。

50

A : s i n - 粘度曲線における勾配が $0 \sim -0.05$ であり、ニュートン性を示し、特に良好な分散性を示す。

B : s i n - 粘度曲線における勾配が $-0.05 \sim -0.1$ であり、ニュートン性に近く、A に次いで良好な分散性を示す。

C : s i n - 粘度曲線における勾配が $-0.1 \sim -0.15$ であり、非ニュートン性を示すが、分散性はやや良い。

D : s i n - 粘度曲線における勾配が -0.15 より小さく、非ニュートン性を示し、沈降が起こり易く、分散性が良くない。

【0173】

評価6：分散安定性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをガラス製のサンプル瓶に入れ密栓後、それぞれ60 で2週間放置して、放置前後でのインクの粘度について調べた。測定は、レオメータ P a a r P h y s i c a 社製の P H Y S I C A M C R 3 0 0 でコーン半径37.50mm、コーン角1#、測定ギャップ0.05mmのコーンプレート (P a a r P h y s i c a 社製 C P 7 5 - 1) を用いて、20 で、切断速度が150 / S における粘度を測定した。得られた結果を以下の基準で評価した。

A : 変化量が $\pm 0.1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満のもの。

B : 変化量が ± 0.1 以上 $0.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満のもの。

C : 変化量が $\pm 0.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上のもの。

【0174】

評価7：吐出安定性

実施例及び比較例の各インクについて、これをインクジェットプリンタ P M - 7 2 0 C (セイコーエプソン株式会社製) に装填して、セイコーエプソン (株) 製スーパーファイン専用紙に、1mmの罫線を印刷して、ドット抜けやインク着弾位置ずれ等の印字の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A : 印字枚数が1000枚以上印字してもドット抜けやインク着弾位置ずれがない。

B : 印字枚数が1000枚以上10000枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

C : 印字枚数が100枚以上1000枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

D : 印字枚数が100枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

【0175】

評価8：目詰まり信頼性

前記評価1での行った印刷の後、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な印字試験を行った。その時の“インクの吐出状況”を目視で観察した。そして、以下に示す基準で評価した。

A : 印字信号をプリンタに送信すると同時に、クリーニング動作なしで正常な印字を開始する。

B : クリーニング動作3回以内で、正常な印字を行う。

C : クリーニング動作6回以内で、正常な印字を行う。

D : クリーニング動作を7回以上繰り返しても、正常な印字が行えない。

【0176】

評価9：耐光性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタ P M - 7 2 0 C (セイコーエプソン株式会社製) に装填して、普通紙の X e r o x P 紙 (ゼロックス社製) に、光学濃度が1.0となるようにベタ印刷を行った。次に、キセノンウエザオメータ (A T L A S 社製、C i - 5 0 0 0) を使用し、ブラックパネル温度35、相対湿度60%、340nm紫外線照射強度0.18W / m² で、45KJ / m² の暴露試験を行った。

ベタ印刷部分の光学濃度を分光光度計 (グレタグマクベス社製、G R E T A G S P M -

10

20

30

40

50

50) を用いて前記暴露試験の前後で測定することにより、暴露試験後の光学濃度の残存率(%)を求めて、耐光性を下記に示す評価基準により評価した。

AA: 光学濃度の残存率が80%を超える。

A: 光学濃度の残存率が70%を超え、80%以下である。

B: 光学濃度の残存率が50%を超え、70%以下である。

C: 光学濃度の残存率が50%以下である。

【0177】

評価10: 発色性(彩度)

実施例及び比較例の各インクについて、普通紙にベタ印刷(塗りつぶし印刷)をして、その印刷部分をグレッグ濃度計(グレッグ社製)で測定し、下記式から彩度 C^* を求めた。得られた結果を下記に示す基準によって評価した。

10

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

A: 彩度 C^* が70以上

B: 彩度 C^* が65~70

C: 彩度 C^* が60~65

【0178】

【表 3】

	評価1	評価2	評価3	評価4	評価5	評価6	評価7	評価8	評価9	評価10
	印字品質	印刷濃度	耐水性	耐擦性	分散性	分散安定性	吐出安定性	目詰まり信頼性	耐光性	発色性
実施例1	AA	A	A	A	A	A	A	A	B	A
比較例1	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C
比較例2	B	B	B	B	D	C	C	C	C	C
比較例3	C	A	A	C	B	B	D	C	C	C
比較例4	B	D	B	C	B	B	C	C	C	C
比較例5	C	C	C	C	B	B	D	D	C	C
比較例6	C	B	C	C	-	-	A	A	C	A
比較例7	C	B	B	C	B	B	D	C	C	C
比較例8	C	C	B	C	B	B	C	B	C	C
比較例9	C	D	C	C	B	B	D	C	C	C

表3

10

20

30

【0179】

表3に示すように、実施例1のインクジェット記録用インクは、全ての評価項目において優れたものとなった。

比較例1, 3は、着色ポリマー粒子が高分子タイプのノニオン性界面活性剤によって分散されていることにより、分散性、分散安定性、吐出安定性、目詰まり信頼性に劣った。

比較例2は、着色剤製造の際、カチオン性重合性界面活性剤とノニオン性重合性界面活性剤とが併用されたせい、分散性、分散安定性、吐出安定性に劣った。

比較例4, 5は、着色ポリマー粒子がインクの着色剤として使用されており、染料が着色ポリマー粒子から脱離しやすいせい、印刷濃度や耐水性に劣った。

比較例6は、染料を保護するポリマーが存在しないことから、染料単独での欠点が顕在化し、耐水性、耐擦性、耐光性に劣った。

比較例7~9は、従来の着色ポリマー粒子に、目詰まり信頼性の観点から好ましいと考えられる水溶性溶媒を含む形態であるが、この水溶性溶媒によって着色粒子からの染料の脱離が増長したせい、印字品質が非常に劣る傾向となった。

40

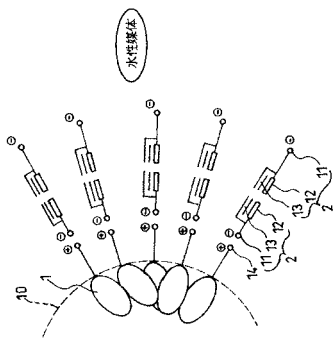
50

【符号の説明】

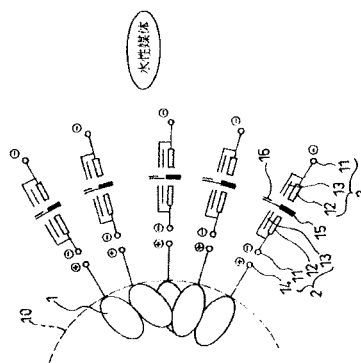
【0180】

- 1 カチオン性染料
- 2 アニオン性重合性界面活性剤
- 10 カチオン性染料の集合体
- 11 アニオン性基
- 12 疎水性基
- 13 重合性基
- 14 カチオン性基
- 15 疎水性モノマー
- 60, 61 ポリマー層(ポリマー)
- 100, 101 マイクロカプセル化染料

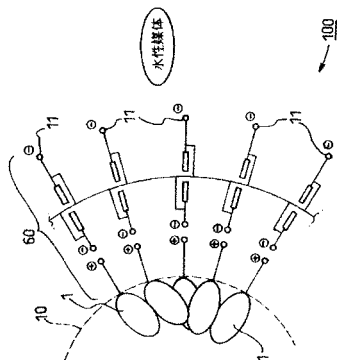
【図1】



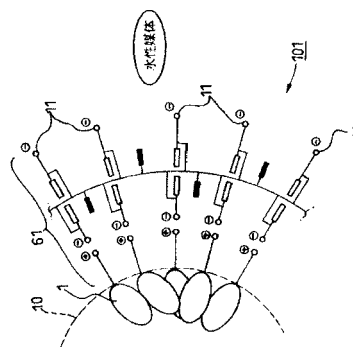
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 4 1 J 2/01 (2006.01) B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

(56)参考文献 特開2002-347338(JP,A)
特開昭48-030731(JP,A)
特開2002-121417(JP,A)
特開2001-181528(JP,A)
特開2000-109736(JP,A)
特開昭60-018559(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 B 6 7 / 0 8
B 4 1 J 2 / 0 1
B 4 1 M 5 / 0 0
C 0 9 B 6 7 / 2 0
C 0 9 B 6 7 / 4 6
C 0 9 D 1 1 / 0 0